

⑦1 企業名(氏名) 富士写真フイルム株式会社
住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
⑦2 開発者 椋木 康雄

⑤ Int.Cl⁷: G03C 1/795
G02B 1/00
C08L 1/12

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|----|---|----|--|--|-------|---|---|----|--|--|
| Int.Cl. ⁷ | C.08J | 5 | / | 18 | | | G.08K | 5 | / | 00 | | |
| | C.08L | 1 | / | 02 | | | | | | | | |
| | C.08L | 75 | / | 04 | | | | | | | | |

⑤4 名称：非塩素系溶媒で製造されたセルロースアシレートフィルム、その製造法及びそのセルロースアシレートフィルムを用いたハロゲン化銀写真感光材料、電子材料用保護膜及び機能性膜、及びそれらの液晶表示装置

1. 概要

本稿は、非塩素系溶媒で製造されたセルロースアシレートフィルムの技術を開示するものである。本技術は、優れた力学特性を有し、透明性に優れたセルロースアシレートフィルムの製造に際し、環境に優しい非塩素系有機溶媒を用いて製膜することを特徴とするものである。さらには、作製されたセルロースアシレートフィルムをハロゲン化銀写真感光材料や電子材料用機能性膜として利用することを特徴とするものである。

セルロースアシレート の代表であるセルローストリアセテートは、その力学特性と透明性および現象による巻き癖解消性の特徴からハロゲン化銀写真感光材料用の支持体として長年利用されてきた。また、セルロースアセートフィルムは、その光学的等方性から、さらに近年市場の拡大している液晶表示装置にも用いられている。液晶表示装置における具体的な用途としては、偏光板の保護フィルムおよびカラーフィルターが代表的であり、その光学異方性が小さいことを利用した電子材料用途への展開が近年著しく増大している。例えば、最近になり全世界的に急激に社会変化をもたらしているIT革命に対し、そのインフラであるパソコン用液晶表示装置の保護膜としてセルローストリアセテートは急激に利用されている。さらにまた単なる保護膜ではなく、富士写真フィルム株式会社に発売されているWVフィルム（ワイドビューフィルム：視野角拡大を可能としたフィルム）のように機能を付与して利用されたものもある。そして、WVは液晶表示装置の見易さを格段に高め市場に急速に導入されている。さらに、ブラウン管タイプのCRTに代わり、省エネルギー、軽量でかつ場所をとらないことが特徴であることから、現在急速に市場に導入されている液晶テレビの反射防止膜（例えば富士写真フィルム株式会社製CVフィルム）への応用もされている。

セルロースアセテートフィルムは、一般に溶剤キャスト法またはメルトキャスト法により製造される。溶剤キャスト法では、セルロースアセテートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を金属支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成される。メルトキャスト法では、セルロースアセテートを加熱により溶融したものを支持体上に流延し、冷却してフィルムを形成され

る。ソルベントキャスト法の方が、メルトキャスト法よりも平面性の高い良好なフィルムを製造することができる。このため、実用的には、ソルベントキャスト法の方が普通に採用されている。ソルベントキャスト法については、多くの文献に記載がある。最近のソルベントキャスト法では、ドープを支持体上へ流延してから、支持体上の成形フィルムを剝離するまでに要する時間を短縮して、製膜工程の生産性を向上させることが課題になっている。例えば、特公平5-17844号公報には、高濃度ドープを冷却ドラム上に流延することにより、流延後剥ぎ取りまでの時間を短縮することが提案されている。

ソルベントキャスト法に用いる溶媒は、単にセルロースアセテートを溶解することだけでなく、様々な条件が要求される。平面性に優れ厚みの均一なフィルムを経済的に効率よく製造するためには、適度な粘度とポリマー濃度を有する保存安定性に優れた溶液（ドープとも称する）を調製する必要がある。ドープについては、支持体からの剥離時に剥ぎ取ったフィルムの保持や、搬送のためハンドリング特性付与が必要である。すなわち、剥ぎ取り時点でのドープが十分な強度を持つことが必要であり、そのために流動性を失う高粘性化あるいはゲル化が容易であることや、支持体からの剥離が容易であることも要求される。そのようなドープを調製するためには、溶媒の種類選択が極めて重要である。溶媒については、蒸発が容易でフィルム中の残留量が少ないことも要求される。このような要求に対して、セルロースアセテートの溶媒として様々な有機溶媒が提案されてきたが、実用化されている有機溶媒は実質的にメチレンクロライドに限られていた。

しかしながら、メチレンクロライドのようなハロゲン化炭化水素は、近年地球環境保護の観点からその使用は著しく規制される方向にある。また、メチレンクロライドは、低沸点（40℃）であるため製造工程において揮散しやすい。このため、作業環境においても問題を含む場合がある。これらの問題を防止するため、製造工程の密閉化が行なわれているが、密閉するにしても技術的な限界がある。従って、メチレンクロライドの代替となるような、セルロースアセテートの溶媒を捜し求めることが急務となっていた。

この問題に対して、汎用の有機溶剤であるアセトン（沸点：56℃）は比較的低い沸点を有し、乾燥負荷がそれほど大きくないこと、人体や地球環境に対しても塩素系有機溶剤に比べて問題が少ないことで注目されてきた。しかし、アセトンはセルロースアセテートに対する溶解

性が低い。たとえば、置換度 2.70 (酢化度 58.8%) 以下のセルロースアセテートに対してはアセトンは若干の溶解性を示す。セルロースアセテートの置換度が 2.70 を越えると、アセトンの溶解性がさらに低下する。置換度 2.80 (酢化度 60.1%) 以上のセルロースアセテートとなると、アセトンは膨潤作用を示すのみで溶解性を示さない。

しかし、J. M. G. Cowie 他 の論文、Makromol, chem., 143 巻、105 頁 (1971 年) は、置換度 2.80 (酢化度 60.1%) から置換度 2.90 (酢化度 61.3%) のセルロースアセテートを、アセトン中で -80°C から -70°C に冷却した後、加温することにより、アセトン中にセルロースアセテートが 0.5 乃至 5 質量% に溶解している希薄溶液が得られたことを報告している。以下、このようにセルロースアセテートと有機溶媒との混合物を冷却して、溶液を得る方法を「冷却溶解法」と称する。また、セルロースアセテートのアセトン中への溶解については、上出健二他 の論文「三酢酸セルロースのアセトン溶液からの乾式紡糸」、繊維機械学会誌、34 巻、57 頁 (1981 年) にも記載がある。この論文は、その標題のように、冷却溶解法を紡糸方法の技術分野に適用したものである。論文では、得られる繊維の力学的性質、染色性や繊維の断面形状に留意しながら、冷却溶解法を検討している。この論文では、繊維の紡糸のために 10 乃至 25 質量% の濃度を有するセルロースアセテートの溶液を用いている。

2. 本技術が解決しようとする課題

以上のように冷却溶解法を用いて、セルロースアシレートがアセトン中に溶解している溶液を調製することが可能になることが示唆された。しかし、セルロースアシレートがアセトン中に溶解している溶液は、安定性が乏しいとの問題がある。溶液の安定性は、フィルムのような製品製造における重要な条件である。溶液の移送時に、配管中で未溶解物が発生し、製造装置の保守管理のための停止期間中に凝固が起きることは避けねばならない。

したがって、本技術の目的はセルロースアシレートが、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒に安定な状態で溶解している溶液を提供することである。また本技術の目的は、メチレンクロライドのような塩素系有機溶剤を使用せずに、安定なセルロースアシレート溶液を調製することでもある。さらに本技術の目的は、メチレンクロライドのような塩素系有機溶剤を使用せずに、優れたセルロースアシレートフィルムを製造することすることでもある。

3. 技術の好ましい実施態様

本技術の目的は、下記のセルロースアシレート溶液及びそれを用いて作製されたセルロースアシレートフィルムにより達成された。

- (1) セルロースの水酸基への置換度が下記式 (I) ~ (III) の全てを満足するセルロースアシレートと溶媒からなり、該溶媒が塩素系炭化水素を実質的に含まない有機溶媒であり、かつ該有機溶媒が、炭素原子数が 3~12 のエーテル類、炭素原子数が 3~

12 のケトン類および炭素原子数が 3~12 のエステル類から選ばれることを特徴とするセルロースアシレート溶液及びそれを用いて製造されたフィルム。

- (I) $2.6 \leq A+B \leq 3.0$
(II) $2.0 \leq A \leq 3.0$
(III) $0 \leq B \leq 0.8$

ここで、式中 A 及び B はセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、A はアセチル基の置換度、また B は炭素原子数 3~22 のアシル基の置換度である。

- (2) セルロースアシレートの原料が綿花リンタ及び/または木材パルプである (1) の態様。
(3) 綿花リンタ及び/または木材パルプが精製されたセルロース原料である (2) の態様。
(4) 綿花リンタと木材パルプの混合比が 5/95~95/5 である (2) の態様。
(5) 綿花リンタ及び/又は木材パルプが、 α -セルロースを 80% 以上含有するものである (2) の態様。
(6) 綿花リンタ及び/又は木材パルプが、マンノース/キシロース = 0.35/1~3.0/1 (モル比) であり、その総含有量が 0.01~5 モル% である (2) の態様。
(7) セルロースアシレートが、セルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルである (1) の態様。
(8) セルロースアシレートが、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートステアレート、セルロースアセテートベンゾエートである (1) の態様。
(9) セルロースアシレートが、活性化工程 (前処理工程)、アシル化工程 (アセチルの場合は酢化工程)、熟成工程、沈殿工程、精製工程、乾燥工程、粉碎工程の中の組み合わせによって製造された (1) の態様。
(10) セルロースアシレートが、残存酢酸量あるいは炭素数 3~22 の脂肪酸が 0.5 質量% 以下である (1) の態様。
(11) セルロースアシレートが、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の少なくとも一種を 1ppb~10000ppm 含有した (1) の態様。
(12) セルロースアシレートが、アルミニウム、ビスマス、ケイ素、重金属 (クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、銀、カドミウム、スズ、アンチモン、金、白金、水銀、鉛など) の少なくとも一種を、1ppb~1000ppm 含有した (1) の態様。
(13) セルロースアシレートの 25°C でのアセトン抽出量が 15 質量% 以下である (1) の態様。
(14) セルロースアシレートの 6 位のアシル基の置換度が全体のアシル基の 32% 以上である (1) の態様。
(15) セルロースアシレートの 6 位のアシル基の置換度が 0.88 以上である (1) の態様。
(16) セルロースアシレートが、セルロースアセテートである (1) の態様。

- (17)セルロースアシレートがセルローストリアセテートである(1)の態様。
- (18)セルロースアシレートの粘度平均重合度が200~700である(1)の態様。
- (19)セルロースアシレートの重量平均分子量と数平均分子量の比が0.8~2である(1)の態様。
- (20)セルロースアシレートが酸解離指数1.93~4.5の酸またはその塩を含有する(1)の態様。
- (21)セルロースアシレートの含水率が2質量%以下である(1)の態様。
- (22)セルロースアシレートのイエローネスインデックスが0.1~10である(1)の態様。
- (23)セルロースアシレートのヘイズが0.05~5%である(1)の態様。
- (24)セルロースアシレートの透明度が85%以上である(1)の態様。
- (25)セルロースアシレートのTgが80~200℃である(1)の態様。
- (26)セルロースアシレートの結晶化発熱量が2~20J/gである(1)の態様。
- (27)炭素原子数の3~12のエーテル類が、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールから選ばれた有機溶媒である(1)の態様。
- (28)炭素原子数が3~12のケトン類が、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンから選ばれた有機溶媒である(1)の態様。
- (29)炭素原子数が3~12のエステル類が、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテートおよびベンチルアセテートから選ばれた有機溶媒である(1)の態様。
- (30)該有機溶媒が、環状構造を有するエーテル類、ケトン類及びエステル類である(1)の態様。
- (31)該有機溶媒が、 $19 \sim 21 \text{ MPa}^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有する溶媒である(1)の態様。
- (32)該有機溶媒が、誘電率2~35の溶媒である(1)の態様。
- (33)該有機溶媒が、酸素質量分率0.6~0.15の溶媒である(1)の態様。
- (34)該有機溶媒が、双極子モーメントが0.2~3.3の溶媒である(1)の態様。
- (35)該有機溶媒が、分子量が150以下の溶媒である(1)の態様。
- (36)該有機溶媒が、I/O値が3~0.2の溶媒である(1)の態様。
- (37)該有機溶媒が、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4~7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1~10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1~8のアルコールである(1)の態様。なお、第1の溶媒が2種以上の溶媒混合液の場合は第2の溶媒がなくてもよい。
- (38)該有機溶媒において、第1の溶媒が酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒がメチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチルあるいはこれらの混合液である(37)の態様。
- (39)第3の溶媒が、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンおよびヘキサンから選ばれる(37)の態様。
- (40)第1の溶媒が20~90質量%、第2の溶媒が5~60質量%さらに第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれる溶媒混合液である(37)の態様。
- (41)セルロースアシレートの溶媒組成が酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノールである(37)の態様。
- (42)セルロースアシレートの溶媒組成が酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノールである(37)の態様。
- (43)セルロースアシレートの溶媒組成が酢酸メチル/メチルエチルケトン/ジオキソラン/エタノール/ブタノールである(37)の態様。
- (44)可塑剤をセルロースアシレート固形分に対して2~30質量%含有した(1)の態様。
- (45)可塑剤の含有量が $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ である(44)の態様のセルロースアシレートフィルム。
- (46)可塑剤の沸点が200~400℃の液体であるか、または融点が10~250℃の固体である(44)の態様。
- (47)可塑剤が、リン酸エステル、カルボン酸エステルである(44)の態様。
- (48)可塑剤が、トリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)、ジエチルヘキシルフタレート(DEHP)、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)、O-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートである(44)の態様。
- (49)可塑剤が、(ジ)ペンタエリスリトールエステル

- 類、グリセロールエステル類、ジグリセロールエステル類である(44)の態様。
- (50)セルロースアシレートが、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化水素分解剤、ラジカル防止剤、金属不活性化剤、酸捕捉剤、アミン)や紫外線防止剤を調製する溶液(ドープ)の0.01~1質量%含有したセルロースアシレートである(1)の態様。
- (51)劣化防止剤の沸点が200~400℃の液体であるか、または融点が10~250℃の固体10~200℃である(50)の態様。
- (52)セルロースアシレートフィルムが、微粒子マトリクスを含有した(1)の態様。
- (53)微粒子マトリクス剤のモース硬度2~10である(52)の態様。
- (54)微粒子マトリクス剤の平均粒子径が、0.001~20μmである(52)の態様。
- (55)セルロースアシレートが、剥離剤を含有した(1)の態様。
- (56)剥離剤が、リン酸系エステル、スルホン酸及び酸解離指数pKa1.93~4.50の酸またはその塩から選ばれた(55)の態様。
- (57)剥離剤が、グルコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸及びそれらの塩から選ばれた(55)の態様。
- (58)剥離剤を含有した態様(1)のセルロースアシレート溶液が、残留溶媒が20~1000質量%で金属支持体から剥ぎ取られるセルロースアシレートの流延方法。
- (59)セルロースアシレートフィルムが、ポリウレタンあるいはポリオールを20質量%以下含有した(1)の態様。
- (60)セルロースアシレートフィルムが、帯電防止剤を含有したセルロースアシレートである(1)の態様。
- (61)セルロースアシレート溶液において、セルロースアシレートが5~40質量%の濃度である(1)の態様。
- (62)(1)のセルロースアシレート溶液の作製に当たって-10~55℃で膨潤する工程、その混合物を0~57℃に加温して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程からなるセルロースアシレート溶液の調製方法。
- (63)(1)のセルロースアシレート溶液の作製に当たって-10~55℃で膨潤する工程、-100~-10℃に冷却する工程、および冷却した混合物を0~57℃に加温して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程からなるセルロースアシレート溶液の調製方法。
- (64)-100~-10℃に冷却する工程が0.5分~120分である(63)の態様。
- (65)(1)のセルロースアシレート溶液の作製に当たって、-10~55℃で膨潤する工程、0.2~30MPaで60~240℃に高圧高温で加熱する工程、および加熱した混合物を0~57℃に冷却して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程からなる(1)の態様。
- (66)0.2~30MPaで70~240℃に高圧高温で加熱する工程が0.5分~120分である(65)の態様。
- (67)セルロースアシレートと溶媒混合物を混合するに際して、その混合方法が回転羽根攪拌機、ニーダー混練機、ホモジナイザー、ダイノミル、超音波照射で実施されて混合物の膨潤物を作製する工程からなる(62)~(66)の態様。
- (68)セルロースアシレートと非塩素系有機溶媒を混合する際に、セルロースアシレートの90質量%以上が0.1~4mmの粒子を使用される(1)の態様。
- (69)態様(62)~(68)で得られたセルロースアシレート溶液を濃縮する工程を含むセルロースアシレート溶液の調整方法。
- (70)態様(62)~(69)で得られたセルロースアシレート溶液をろ過する工程を含みセルロースアシレート溶液の温度が0~200℃であるセルロースアシレート溶液の調整方法。
- (71)ろ過フィルターの平均孔径が100μm以下である(70)の態様。
- (72)ろ過フィルターの厚さが0.05~10mmである(70)の態様。
- (73)ろ過流量が50リットル/mm²・hr以上である(70)の態様。
- (74)態様(1)のセルロースアシレート溶液を金属支持体上に流延する工程、剥ぎ取る工程、および溶媒を蒸発させてフィルムを形成する乾燥工程さらに作製されたセルロースアシレートフィルムを巻き取る工程からなる製造方法。
- (75)セルロースアシレート溶液が、40℃での粘度が10~3000Pa・sである(1)の態様。
- (76)セルロースアシレート溶液を流延するに際し、その溶液温度が-10~57℃である(74)の態様。
- (77)セルロースアシレート溶液を流延するに際し、その工程の温度が-10~57℃で保温されている(74)の態様。
- (78)セルロースアシレートを流延する金属支持体が、-10~30℃の表面温度を有しているバンド状またはドラム状の金属支持体である(74)の態様。
- (79)同時に2層以上のセルロースアシレート溶液を同時積層共流延されるか、あるいは離れた位置で逐次積層共流延される(74)の態様。
- (80)同時に2層以上のセルロースアシレート溶液から積層共流延されて得られるセルロースアシレートフィルムにおいて、空気面側の厚さ及び/又は金属支持体側の厚さが全体の0.5~30%である(79)の態様。
- (81)同時に2層以上のセルロースアシレート溶液を同時積層共流延する際に、ダイスリットから流延面に押し出す際に高粘度溶液を低粘度溶液で包み込まれる(79)の態様。
- (82)同時に2層以上のセルロースアシレート溶液を同時積層共流延する際に、ダイスリットから流延面に押し出す際に内部の溶液よりもアルコールが多く含まれる外部の溶液で包み込まれる(79)の態様。

- (83)剥き取り時の乾燥風の温度が、20～250℃である(74)の態様。
- (84)乾燥時の未乾燥のセルロースアシレートフィルムが、テンターで保持される(74)の態様。
- (85)セルロースアシレートフィルムが、少なくとも一軸流延中あるいは流延後に0.5～300%延伸される(74)の態様。
- (86)流延時の速度が10～200m/分である(74)の態様。
- (87)巻き取り姿が、長手方向に少なくとも100m以上であり、かつ幅方向が60cm以上である(74)の態様。
- (88)流延から巻き取りまでのいずれかの位置で、両端がスリットされる(74)の態様。
- (89)スリットされた両端がナーリングされた(88)の態様。
- (90)ナーリング部の凹凸が、1～200μmである(89)の態様。
- (91)セルロースアシレートフィルムの23℃、60%RHにおけるカール度が-10～10である(1)の態様。
- (92)セルロースアシレートフィルムの厚さが、5～500μmである(1)の態様。
- (93)セルロースアシレートフィルムの厚さのバラツキが、±3%以内である(92)の態様。
- (94)セルロースアシレートフィルムの透明度が、80～99.5%である(1)の態様。
- (95)セルロースアシレートフィルムのヘイズが、0.005～5%である(1)の態様。
- (96)セルロースアシレートフィルムのReが、0～50nmである(1)の態様。
- (97)セルロースアシレートフィルムのRthが、0～400nmである(1)の態様。
- (98)Re、Rthのバラツキが、±3%以内である(96)、(97)の態様。
- (99)セルロースアシレートフィルムの分子配向軸が、-2～2°である(1)の態様。
- (100)セルロースアシレートフィルムの380nmにおける透過率が、20%以下である(1)の態様。
- (101)セルロースアシレートフィルムの残留溶媒量が、1質量%以下である(1)の態様。
- (102)セルロースアシレートフィルムの含水率が、4質量%以下である(1)の態様。
- (103)セルロースアシレートフィルムの弾性率が、100～600kgf/mm²である(1)の態様。
- (104)セルロースアシレートフィルムの伸長率が、20～70%である(1)の態様。
- (105)セルロースアシレートフィルムの抗張力が、5～30kgf/mm²である(1)の態様。
- (106)セルロースアシレートフィルムのTgが50～180℃である(1)の態様。
- (107)セルロースアシレートフィルムの熱収縮が、-2～2%である(1)の態様。
- (108)セルロースアシレートフィルムの表面が水に対する接触角5～90°である(1)の態様。
- (109)セルロースアシレートフィルムの輝点が、クロスニコル状態に配置された2枚の偏光板の間に配置された光学フィルムを一方の偏光板側から光を当てて他方の偏光板の側から観察するに当たって、直径0.01mm以上である輝点の数が200個/cm²以下である(1)の態様。
- (110)セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面が表面処理されている(1)の態様。
- (111)表面処理が真空グロー放電処理、大気圧プラズマ放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸処理またはアルカリ処理の少なくとも一種である(110)の態様。
- (112)セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面が下塗りされている(1)の態様。
- (113)態様(1)で得られたセルロースアシレートを支持体とした他の機能性層を付与した機能性材料。
- (114)機能層が帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選択される少なくとも1層を設けたことを特徴とする(113)の態様。
- (115)機能性層が、少なくとも一種の界面活性剤を0.1～1000mg/m²含有した(113)の態様。
- (116)機能性層が、少なくとも一種の滑り剤を0.1～1000mg/m²含有した(113)の態様。
- (117)機能性層が、少なくとも一種のマット剤を0.1～1000mg/m²含有した(113)の態様。
- (118)機能性層が、少なくとも一種の帯電防止剤を1～1000mg/m²含有した(113)の態様。
- (119)機能性材料が、光学用途である(113)の態様。
- (120)光学用途が液晶表示装置である(119)の態様。
- (121)液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成である(120)の態様。
- (122)偏光素子の偏光膜が、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜である(121)の態様。
- (123)偏光膜がポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造されている(122)の態様。
- (124)液晶表示装置がTN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、VAおよびHANである(120)の態様。
- (125)透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置である(120)の態様。
- (126)VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートのReレターデーション値を0乃至150nmとし、Rthレターデーション値を70乃至400nmである(124)の態様。
- (127)セルロースアシレートフィルムに偏光板を張り合わせた偏光保護フィルムである(1)の態様。
- (128)60℃、相対湿度90%で500時間経時させた後の透過率の変化率が、平行透過率および直交透過率が共に10%以下である(1)の態様。

- (129) 80℃で500時間経時させた後の透過率の変化率が、平行透過率および直交透過率が共に10%以下である(1)の態様。
- (130) 60℃、相対湿度90%で500時間経時させた時の色味の変化率が、平行および直交で共に10%以下である(1)の態様。
- (131) 80℃で500時間経時させた後の色味の変化率が、平行および直交で共に10%以下である(1)の態様。

以下、本技術を詳細に記述するが、セルロースアシレート、セルロースアシレート溶液あるいは、セルロースアシレートフィルム、さらには光学用フィルムの評価に当たって、以下の方法で測定して実施した。

(ヘイズ)

試料40mm×80mmを、25℃、60%RHでヘイズメーター(HGM-2DP、スガ試験機)でJIS K-6714に従って測定した。

(透過率)

試料20mm×70mmを、25℃、60%RHで透明度測定器(AKA光電管比色計、KOTAKI製作所)で可視光(615nm)の透過率を測定した。

(分光特性)

試料13mm×40mmを、25℃、60%RHで分光光度計(U-3210、(株)日立製作所)にて、波長300~450nmにおける透過率を測定した。傾斜幅は72%の波長-5%の波長で求めた。限界波長は(傾斜幅/2)+5%の波長で表した。吸収端は、透過率0.4%の波長で表す。さらに、380nmの透過率を評価した。

(レターデーション Re)

試料70mm×100mmを、25℃、60%RHで2時間調湿し、自動複屈折計(KOBRA21DH、王子計測(株))にて632.8nmにおける垂直方向から測定したレターデーション値の外挿値より算出した。

$$Re = |nMD - nTD| \times d$$

なお、波長は632.8nm以外の波長を用いた場合がある。

(レターデーションRth)

試料30mm×40mmを、25℃、60%RHで2時間調湿し、エリブソメーター(M150、日本分光(株))で、632.8nmにおける垂直方向から測定した値とフィルム面を傾けながら同様に測定したレターデーション値の外挿値より次式に従い算出した。

$$Rth = \{(nMD + nTD) / 2 - nTH\} \times d$$

(分子配向軸)

試料70mm×100mmを、25℃、65%RHで2時間調湿し、自動複屈折計(KOBRA21DH、王子計測(株))にて、垂直入射における入射角を変化させた時の位相差より分子配向軸を算出した。

(軸ズレ)

また、自動複屈折計(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株))で軸ズレ角度を測定した。幅方向に全幅にわたって等間隔で20点測定し、絶対値の平均値を求めた。また、遅相軸角度(軸ズレ)のレンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に20点測定し、軸ズレの絶対値の大きいほうから4点の平均と小さいほうから4点の平

均の差をとったものである。

(引裂強度)

試料50mm×64mmを、23℃、65%RHで2時間調湿し、軽荷重引裂強度試験器(東洋精機製作所)にてISO6383/2-1983に従って、引裂に要する加重を測定、MD、TD方向で平均化して評価した。

(耐折強度)

試料120mm×120mmを、23℃、65%RH、2時間調湿し、ISO8776-1988に従って折り曲げによって切断するまでの往復回数を測定した。

(引張強度)

試料15mm×250mmを、23℃、65%RH、2時間調湿しテンシロン引張試験機(RTA-100、オリエンテック(株))にてISO1184-1983に従って、初期試料長100mm、引張速度200±5mm/分で弾性率を引張初期の応力と伸びより算出した。抗張力、破断応力、伸張力、破断伸度も同時に評価した。

(巻き内外Rt差)

試料8を100mの長さで巻き取り、そのまま1ヶ月間常温で放置した後、表面のフィルムのRtと内部のフィルムのRtを前述の方法で求め、その差をRt差として求めた。

(キシミ)

試料100mm×200mmおよび75mm×100mmの試料を、23℃、65%RH、2時間調湿し、テンシロン引張試験機(RTA-100、オリエンテック(株))にて、大きいフィルムを台の上に固定し、200gのおもりをつけた小さいフィルムを載せた。おもりを水平方向に引っ張り、動きだした時の力、動いているときの力を測定。そして、静摩擦係数、動摩擦係数をそれぞれ算出した。

$$F = \mu \times W \quad (W: \text{おもりの重さ(kgf)})$$

(動摩擦(鋼球法))

試料35mm×100mmを、23℃、65%RH、2時間調湿し、動摩擦係数測定器(東洋ボールドウィン)にて、測定面を上にしてサンプルを台に固定し、鋼球をサンプル上におろし、台を送り測定した。

(アルカリ加水分解)

試料100mm×100mmを、自動アルカリケン化処理装置(新東科学(株))にて、60℃、2N水酸化ナトリウム水溶液にて2分間ケン化し、4分間水洗。30℃、0.01N希硝酸にて4分間中和し、4分間水洗。100℃で3分間、自然乾燥1時間し、目視とケン化処理前後のヘイズ値で評価した。

A: 白化は全く認められない

B: 白化がわずかに認められる

C: 白化がかなり認められる

D: 白化が著しく認められる

(カール値)

試料35mm×3mmを、カール調湿槽(HEIDON(No. YG53-168)、新東科学(株))で25%、55%、85%で24時間調湿し、曲率半径をカール板で測定する。またウェットでのカールは、水温25℃の水中に30分静置した後にそのカール値を測定する。

(耐湿熱性)

試料35mm×25mmを、85℃、90%RHで200、500、1000時間それぞれ経時させて、プラチナスレインボー(PR-1G、タバイ エスベック(株))

にて、2枚のサンプルを接着剤にて張り合わせて調湿し、サンプル状態を目視で観察、色の変化を測定し下記にて判断した。

A：特に異常が認められない。

B：分解臭または分解による形状変化が認められる。

(含水率)

試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置(CA-03、VA-05、共に三菱化学(株))にてカルフィッシャー法で測定。水分量(g)を試料重量(g)で除して算出

(残留溶剂量)

試料7mm×35mmをガスクロマトグラフィー(GC-18A、島津製作所(株))にて、ベース残留溶剂量を測定した。

(熱収縮率)

試料30mm×120mmを90℃、5%RHで24、120時間経時させ、自動ピンゲージ(新東科学(株))にて、両端に6mmφの穴を100mm間隔に開けて、間隔の原寸(L1)を最小目盛り1/1000mmまで測定した。さらに90℃、5%RHにて24時間、120時間熱処理してパンチ間隔の寸法(L2)を測定。そして、熱収縮率={ (L1-L2)/L1 } × 100 で求めた。

(高温寸度評価)

試料30mm×120mmを、40℃、95%RH及び60℃、90%RHでそれぞれ24時間調湿し、自動ピンゲージ(新東科学(株))にて、両端に6mmφの穴を100mm間隔に開け、間隔の原寸(L1)を最小目盛り1/1000mmまで測定した。そして、90℃、5%RHにて24時間、120時間熱処理して、パンチ間隔の寸法(L3)を測定した。寸度変化率={ (L1-L2)/L1 } × 100で求めた。

(透湿度)

試料70mmφを25℃、90%RH及び40℃、90%RHでそれぞれ24時間調湿し、透湿試験装置(KK-709007、東洋精機(株))にて、JIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出(g/m²)した。そして、透湿度=調湿後重量-調湿前重量で求めた。

(ベースの平面性)

試料として全幅×1.5mを反射光、透過光にて角度を変えて検査し、平面性を評価した。表面形状に関しては暗室にてスライドスコープでフィルムを検査すると共に、ベース面状投影機でも評価した。

(異物検査)

試料として全幅×1mに反射光をあて、膜中異物を目視にて検出した後、偏向顕微鏡で異物(リント)を確認し評価した。

(寸法安定性)

寸法安定性は熱収縮率で表す。試料の縦方向及び横方向より30mm幅×120mm長さの試験片を各3枚採取する。試験片の両端に6mmφの穴をパンチで100mm間隔に開ける。これを23±3℃、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿する。自動ピンゲージ(新東科学(株)製)を用いてパンチ間隔の原寸(L1)を最小目盛り/1000mmまで測定する。次に試験片を80℃±1℃の恒温器に吊して3時間熱処理し、23±3℃、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿した

後、自動ピンゲージで熱処理後のパンチ間隔の寸法(L2)を測定する。そして以下の式により熱収縮率を算出する。

$$\text{熱収縮率} = (L1 - L2 / L1) \times 100$$

(熱収縮開始温度)

高延伸倍率方向に沿って35mm長に、低延伸倍率方向に沿って3mm幅に裁断する。長手方向に両端を25mm間隔でチャックする。これをTMA測定器(TA instruments社製TMA2940型Thermo Mechanical Analyzer)を用いて、0.04Nの力を加えながら30℃から200℃まで3℃/分で昇温しながら寸法変化を測定する。30℃の寸法を基長とし、これから2%収縮した温度を収縮開始温度とする。

(弾性率)

東洋ボールドウィン製万能引っ張り試験機STM T50BPを用い、23℃・70%雰囲気中、引っ張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

(輝点異物の測定)

直交状態(クロスニコル)に二枚の偏光板を配置して透過光を遮断し、二枚の偏光板の間に各試料を置く。偏光板はガラス製保護板のものを使用した。片側から光を照射し、反対側から光学顕微鏡(50倍)で1cm²当たりの直径0.01mm以上の輝点数をカウントした。

4. セルロースアシレート原料綿

本技術に用いられるセルロースアシレートについて、以下に記す。本技術に用いられるセルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ(広葉樹パルプ、針葉樹パルプ)などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えばプラスチック材料講座(17)繊維系樹脂(丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行)に見られる。

それによると、セルロースの分子量は広範囲であり例えば天然セルロースは60万~150万(重合度概算3500~1万)であり、精製リントは8万~50万(重合度概算500~3000)であり、木材パルプは8万~134万(重合度概算500~2100)である。ここで分子量は、セルロースあるいはその誘導体の強度的性質は大きく影響し、分子量が小さくなるとある重合度から急にその力学的強度が低下する。

本技術においてはセルロースからエステル化してセルロースアシレートを作製するが、特に好ましい前述のセルロースがそのまま利用できる訳ではなく、リントやパルプを精製して精製リントと精製高級木材パルプとして用いられる。リントは綿実と繊維質の中で繊維長が短い短繊維でありα-セルロース含量(例えば88~92質量%)が多く純度が高く、不純物も少ない。この粗リントはゴミ取り、アルカリ蒸煮、漂白、酸処理、脱水および乾燥によって精製リントを得ることができる。これらの詳細はプラスチック材料講座(17)繊維系樹脂(丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行)の25~28頁に記述され、表2・3にその特性が記載されて

おり、本技術では好ましい精製リントである。さらに、精製パルプについても同著の28～32頁に記述されており、表2・4に特性も記載されており、該手法などで精製されたパルプもセルロースアシレート原料として好ましい。ここで、精製された綿花リントと木材パルプを混合して用いることも好ましく、その割合は特に限定されないが好ましくは5/95～95/5であり、より好ましくは10/90～90/10である。混合することによって溶解性を向上させて、セルロースアシレートフィルムの面状、力学特性や光学特性を改良することができる。

ここで、本技術でも利用されるセルロースはその分析については種々行われており、ASTM standard Part 15、TAPPI Standard (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) や JIS P 8101などに詳細に掲げられている。測定項目としては、灰分、酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量、 α -セルロース、 β -セルロース、銅価などである。

この中で、パルプの純度の指標となる α -セルロース含有量は、例えば80～100質量%程度の範囲から選択でき、木材パルプでは、通常85～98%程度である。本技術では低純度パルプ、例えば α -セルロース含有量80～96%（特に92～96%）程度のパルプも使用できる。これらのパルプのうち、通常木材パルプが使用される。なお、広葉樹パルプを原料とするセルロースアシレートは、流延法によるフィルムの剥離性が不足気味であり、針葉樹パルプは透明性などの光学的特性で若干悪化気味であるが、特に光学用途や写真フィルムへの応用に対しては問題なく使用できる。

さらに本技術においては、特開平11-130301号に記載のように、パルプあるいは綿花中の中性構成糖成分には、グルコースが主成分であるがマンノースとキシロースとを含んでいてもよい。その比率は特に限定されないが、マンノース/キシロース（モル比）＝0.35/1～3.0/1、好ましくは0.35/1～2.5/1、さらに好ましくは0.35/1～2/1である。その場合に作製されたセルローストリアセテートにおいて、マンノースおよびキシロースの総含有量は、0.01～5モル%、好ましくは0.1～4モル%である。なお、「マンノース」「キシロース」は、パルプ中に含まれるヘミセルロース（キシラン、グルコマンナンなど）の主たる構成糖である。これらの原料パルプおよび得られたセルロースアシレート（セルローストリアセテートについて）の構成糖成分は、具体的には特開平11-130301号に記載の方法で分析できる。

一方、セルロースの構造を評価する手段として、X線解析もまた用いられる。それによるとセルロース分子は繊維軸方向に平行に配列し水素結合によって引き合い、5個のセルロース分子のセルビオース単位によって1個の単位胞を形成していることが記載されている。また、X線法によればその結晶化度は天然セルロースで約70%であることが示されており、これらのセルロースも本技術のセルロースアシレート作製に対して使用できる。

以上記述したセルロースアシレートフィルムについては、特開平10-45803、特開平11-269304、特開平8-231761、特開平8-231761、特開平10-60170、特開平9-40792、特開平11-5851、特開平11-269304、特開平9-90101、特開昭57-182737、特開平4-277530、特開平11-292989、特開平12-131524、特開平12-137115号などに記載のセルロースアシレートを利用することも好ましい。これらの素材も、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されるセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

5. セルロースアシレート溶液及びフィルムの作製

次に上述のセルロースを原料から製造される本技術のセルロースアシレートについて記載する。本技術のセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)～(III)の全てを満足するものが好ましい。

$$(I) \quad 2.6 \leq A+B \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3～22のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。セルローストリアセテートは一般にAの置換度が2.6～3.0であり（この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4である）、B＝0の場合がセルローストリアセテートである。本技術のセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3～22のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましい。炭素原子数3～22のアシル基の場合、0.3以下が物性の点から特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸または及び炭素原子数3～22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

なお、アシル基がすべてアセチル基の場合は、その水酸基の置換度を酢化度であらわすことが通常おこなわれている。すなわち、セルロースアセテートにおいて平均酢化度は、用途や特性に応じて58%～62.5%（アセチル基の平均置換度2.64～3.0）程度の範囲が好ましい。さらに好ましくは59～62%（例えば、60～61%）程度である。ここで酢化度は、結合酢酸量を意味し、セルロース単位重量当たりの結合酢酸の重量百分率をいい、ASTM: D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）のアセチル化度の測定法に準じて測定できる。具体的には、乾燥したセルロースアセテート1.9gを精秤して、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比4:1）150mlに溶解した後、1N水酸化ナトリウム水溶液30mlを添加し、25℃で2時間ケン化する。フェノールフタレイ

ンを指示薬として添加し、1 N硫酸（濃度ファクター：F）で過剰の水酸化ナトリウムを滴定する。また、上記と同様の方法でブランク試験を行い、下記式に従って酢化度を算出することで求められる。

$$\text{酢化度 (\%)} = [6.5 \times (B - A) \times F] / W$$

（式中、Aは試料での1 N硫酸の滴定量（ml）、Bはブランク試験での1 N硫酸の滴定量（ml）、Fは1 N硫酸の濃度ファクター、Wは試料の重量を示す）。また、本技術ではセルロースアシレート（6位水酸基の置換度が、2、3位に比べて多いほうが好ましい。一般には、2、3、6の水酸基は全体の置換度の1/3づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。したがって、全体の置換度に対して6位の水酸基が3.2%以上アシル基で置換されていることが好ましく、更には3.3%以上が好ましく、特に3.4%以上であることが好ましい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。更に6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数4以上のアシル基であることが好ましく、プロピオニル基、ブチロイル基、バレロイル基、ペンゾイル基、アクリロイル基などを用いることができる。

本技術のセルロースアシレートのアシル基としては、脂肪酸基でもアリル基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよく、総炭素数が22以下のエステル基が好ましい。これらの好ましいセルロースアシレートとしては、エステル部の総炭素数が22以下のアシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル、バレリル、ヘプタノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイルなど）、アリールカルボニル基（アクリル、メタクリルなど）、アリールカルボニル基（ペンゾイル、ナフタロイルなど）、シンナモイル基を挙げることが出来る。これらの中でも、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートステアレート、セルロースアセテートベンゾエートなどであり、混合エステルの場合はその比率は特に限定されないが、好ましくはアセテートが総エステルの30モル%以上であることが好ましい。

これらの中でも、セルロースアシレートが好ましく、特に写真用グレードのものが好ましく、市販の写真用グレードのものは粘度平均重合度、置換度等の品質を満足して入手することができる。写真用グレードのセルロースアセテートのメーカーとしては、ダイセル化学工業（株）（例えばLT-20、30、40、50、70、35、55、105など）、イーストマンコダック社（例えば、CAB-551-0.01、CAB-551-0.02、CAB-500-5、CAB-381-0.5、CAB-381-0.2、CAB-381-2.0、CAB-321-0.2、CAP-504-0.2、CAP-482-2.0、CA-398-3など）、コートルズ社、ヘキスト社等があり、何れも写真用グレードのセルロースアシレートを使用できる。

（5-1）セルロースアシレートの製造方法

以上の本技術で用いられるセルロースアシレートの製法について記す。

本技術の好ましいセルロースアシレートの中でも、より好ましいセルロースアセテートについて記述するが、他のエステルについてもその製造については同様に実施できる。なお、セルロースアシレートの代表であるセルロースアセテートについての一般的な記載は前述のプラスチック材料講座（17）繊維系系樹脂（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行）の54～107頁に記述されており、これらのセルロースアセテート類も好ましく用いられる。

すなわち、セルロースアセテートの製法は特に限定されないが、例えば硫酸触媒法、酢酸法、メチレンクロライド法などの方法で製造できる。セルロースアセテートは、リントやパルプのセルロース原料を酢酸などで処理した後（活性化工程）、酢化工程では酸触媒である硫酸などを用いて無水酢酸によりアセチル化しトリアセテートを作製する。しかる後に、所定の酢化度になるように加水分解・熱成、沈殿工程、精製工程さらに乾燥工程の処理によりセルロースアセテートとして製造される。活性化工程は、例えば酢酸や含水酢酸の噴霧、酢酸や含水酢酸への浸漬などで、パルプ（セルロース）を処理することにより行うことができる。酢酸は、パルプ（セルロース）100重量部に対して10～100重量部、好ましくは20～80重量部、さらに好ましくは30～60重量部が利用される。アセチル化工程における無水酢酸量は、パルプ（セルロース）100重量部に対して230～300重量部、好ましくは240～290重量部、さらに好ましくは250～280重量部である。アセチル化工程において、通常溶媒として酢酸が使用されその使用量は、例えばパルプ（セルロース）100重量部に対して200～700重量部、好ましくは300～600重量部、さらに好ましくは350～500重量部程度である。アセチル化又は熱成触媒としては、好ましくは硫酸が使用され、その使用量は、セルロース100重量部に対して、1～15重量部、好ましくは5～15重量部、特に5～10重量部である。

セルロースアセテートの光学的特性をさらに改善するためには、セルロースアセテートの製造工程のうち適当な段階、例えば、酢化やケン化終了後、生成したセルロースアセテートを酸化剤で処理するのが有用である。なお、酸化剤による処理は、前記酢化工程における酢酸量の多少の如何に拘らず有効であるが、酢化工程での酢酸溶媒量を多くしてアセチル化したセルロースアセテートに適用すると、さらに光学的特性を向上できる。酸化剤としては、例えば、過酸化水素；過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過酸化ラウロイル、過酸化ペンゾイルなどの過酸；過酸化ジアセチルなどの有機過酸化物などが示される。これらの酸化剤は単独で又は二種以上使用できる。好ましい酸化剤には、セルロースアセテートからの除去が容易であり、かつ残留性が小さな酸化剤、例えば、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸が挙げられ、過酸化水素や過酢酸が特に好ましい。酸化剤の使用量は、所望する光学的特性のレベルに応じて選択でき、例えば、セルロースアセテート100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～2.5重量部、特に0.1～1

重量部程度である。酸化剤による処理は、酸化剤の種類に応じて、例えば、20～100℃、好ましくは30～70℃で行うことができる。また、ケン化・熟成は、特にその温度は限定されないが40～90℃、より好ましくは50～80℃である。

次に沈殿工程は、一般にセルロースアシレートが貧溶媒を反応溶液に添加することで達成できる。この時使用される貧溶媒は、水、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）、アセトンなどである。得られた沈殿セルロースアシレート固形物は、更に前述の溶媒で洗浄することが好ましく、精製工程が一般的に実施される。洗浄が十分であるかどうかは、洗浄液のPHを測定することで判断できる。すなわち洗浄が不十分である場合は、洗浄液が酸性を示すことで判断できる。さらに洗浄に当たっては、沈殿したセルロースアシレートを細分化して洗浄することが好ましく、例えばセルロースアシレートの塊が10mm以下であることが好ましく、破砕攪拌機などで実施できる。なお、アシル基が長鎖アルキルなどの場合は、ヘキサンなどでもよい。

次に乾燥工程は、セルロースアシレートに必須である。その乾燥については特に限定されず、常圧でも減圧下でもよく、乾燥温度は30～250℃が任意に選ばれる。ここで、セルロースアシレート固形物の温度が30～250℃であれば、その方法は高温の風を送ることでよく、搬送ローラーの温度を高温にすることでセルロースアシレートを加熱してもよい。さらには、超音波などの電子線照射をあてることで実施し乾燥してもよい。乾燥時間は生産性を考えると短いほど好ましく、0.1～1000時間が好ましい。更には1～100時間が特に好ましい。また減圧で乾燥される場合は100～5万Paがこのましく、より好ましくは1000～3万Paが好ましい。減圧を達成するためには水流ポンプを用いてもよく、また機械的に減圧してもよい。

さらに、セルロースアシレートの安定性を向上させるため、生成したセルロースアシレートには、耐熱安定剤、例えば、アルカリ金属塩（カリウムやナトリウム塩など）やアルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなど）を添加してもよい。その含有量は特に限定されないが、セルロースアシレートに対してアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の金属が1ppb～1000ppmの範囲であればよく、さらには10ppb～1000ppmであり、特に50ppb～500ppmが好ましい。また鉄化合物として存在する鉄原子の含有量も好ましくは1000ppmであり、より好ましくは100ppm、更には20ppmであり、特に1ppm以下が好ましい。その他の金属類（例えば亜鉛、スズ、鉛、ニッケル、銅などの重金属）も本技術に支障のない限り特にその含有されることに対して問題ないが、好ましくは1000ppm以下であり、さらには100ppm以下である。

(5-2) セルロースアシレートの好ましい特性

本技術で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度200～700、好ましくは250～550、より好ましくは200～400、更に好

ましくは250～400であり、特に好ましくは粘度平均重合度250～350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。更に特開平9-95538に詳細に記載されている。粘度平均重合度は、オストワルド粘度計にて測定したセルロースアセテートの固有粘度 $[\eta]$ から、下記の式により求める。

$$(1) \quad DP = [\eta] / K_m$$

式中、 $[\eta]$ は、セルロースアセテートの固有粘度であり、 K_m は、定数 6×10^{-4} である。

粘度平均重合度（DP）が290以上である場合、粘度平均重合度と落球式粘度法による濃厚溶液粘度（ η ）とが下記式（2）の関係を満足することが好ましい。

$$(2) \quad 2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 6.29 \times \ln(DP) - 31.469$$

式中、DPは290以上の粘度平均重合度の値であり、 η は落球式粘度法における標準間の通過時間（sec）である。上記式（2）は、粘度平均重合度と濃厚溶液粘度をプロットし、その結果から算出したものである。粘度平均重合度が290以上のセルロースアセレートにおいては、一般に重合度が高くなると濃厚溶液の粘度が指数的に増加する。これに対して、上記式を満足するセルロースアセレートでは、粘度平均重合度に対する濃厚溶液粘度の増加が直線的である。

また、本技術に使用するセルロースアシレートは、ゲルパーミューションクロマトグラフィーによる M_w/M_n （ M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、0.8～2であることが好ましく、1～1.8であることがさらに好ましく、1.1～1.7であることが最も好ましい。

さらに低分子成分が少ないセルロースアシレートは、粘度平均重合度（DP）と濃厚溶液粘度（ η ）の関係、 M_w/M_n の分子量分布あるいは結晶化発熱量の範囲が小さくなり均一性を満足することができる。低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。

低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。有機溶媒の例としては、ケトン類（例、アセトン）、酢酸エステル類（例、メチルアセレート）およびセロソルブ類（例、メチルセロソルブ）が含まれる。本技術においては、ケトン類、特にアセトンを用いることが好ましい。通常の方法により得られるセルロースアシレートを有機溶媒で一回洗浄すると、原料重量に対して5～15質量％程度の低分子セルロースアセレートが得られる。ここで最終のセルロースアシレートのアセトン抽出分は、5質量％以下であることがさらに好ましい。低分子成分の除去の効率を高めるために、洗浄前に、セルロースアセレートの粒子を粉碎あるいは篩にかけることで、粒子サイズを調節することが好ましい。具体的には、20メッシュを通過する粒子が70％以上となるように調節することが好

ましい。洗浄方法としては、ソックスレー抽出法のような溶剤循環方式を採用することができる。また、通常の攪拌槽にて溶媒と共に攪拌し、溶媒と分離することにより洗浄を実施することもできる。

なお、低分子成分の少ないセルロースアセテートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100重量に対して10乃至15重量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲（比較的多量）にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを作成することができる。

本技術のセルロースアシレートは、水溶液中での酸解離指数 pK_a が1.93~4.50である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含んでもよい。その場合、セルロースアシレート1g中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、 1×10^{-8} ~ 5.5×10^{-8} 当量（イオン当量換算）以下であるセルロースアセテートであることが好ましい。この場合セルロースアシレート及び/又はヘミセルロースアシレートに統合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアシレートとして存在する。

本技術のセルロースアシレートの含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下の含水率を有するセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5~5質量%が知られている。本技術でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。例えば、乾燥機中で高温にしたり、高温の風を送って乾燥したりしてもよく、さらには減圧状態で低温での乾燥でもよい。好ましい乾燥温度は、50~150℃であり、さらには70~120℃である。減圧状態を実施する場合は、1Pa~0.05MPaであり更には10Pa~0.02MPaであり、特に50Pa~0.01MPaである。また、乾燥剤を用いて乾燥剤に水分を吸収させることで、セルロースアシレートの水分を低下させ、本技術の含水率を有するセルロースアシレートを得てもよい。なお、乾燥時間は特に限定されず本技術のセルロースアシレートの含水率となるように実施される。これらのセルロースアシレートの含水量は、一定量のセルロースアシレートを採取してカールフィッシャーで測定することで求めることができる。

本技術のセルロースアシレートにおいて、黄色度の指標となるイエローネスインデックス（Yellowness Index, YI）は、例えば、0.1~10（好ましくは0.1~7であり、ヘイズは0.05~5%、好ましくは0.051~2%である。また、セルローストリアセテートの透明度は、例えば、60~100%であり、好ましくは80~100%、さらに好ましくは85~100%である。なお、YI、ヘイズ、透明度の測定方法は次の通りである。

（セルロースアシレート単独のイエローネスインデックス（YI））

乾燥したセルロースアシレート12.0gを正確に秤量し、メチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒88.0gを加えて完全に溶解させる（CTA12質量%溶液）。色差計（日本電色工業製、色差計Σ90）と、ガラスセル（横幅45mm、高さ45mm、光路長10mm）を用い、以下の計算式によりYIを算出する。

$$YI = YI2 - YI1$$

（式中、YI1 はメチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒のYI値、YI2 は、CTA12質量%溶液のYI値を示す）。

（セルロースアシレート（単独）のヘイズ）

乾燥したセルロースアシレート12.0gを正確に秤量し、メチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒88.0gを加えて完全に溶解させる（CTA12質量%溶液）。濁度計（日本電色工業製）を用い、ガラスセル（横幅45mm、高さ45mm、光路長10mm）を使用し、次のようにして測定する。メチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒をガラスセルに入れて濁度計にセットし、0点合わせと標準合わせを行う。次いで、ガラスセルにCTA12質量%溶液を入れて濁度計にセットし、数値を読み取る。（セルロースアシレート（単独）の透明度）

乾燥したセルロースアシレート8.0gを正確に秤量し、メチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒125.3gを加えて、完全に溶解させる（CTA6質量%溶液）。セシウム光電管、フィルターNo.12を備えたAKA光電比色計を用い、メチレンクロライド/メタノール=9/1（重量比）の混合溶媒を光路長100mmのガラスセルに入れて透過率を測定しブランクとする。次いで、CTA6質量%溶液を光路長100mmのガラスセルに入れて透過率を測定し、ブランクを100%としたときの試料溶液の透過率を試料の透明度とする。

（セルロースアシレート（単独）の熱物性）

本技術のセルロースアシレートは、そのガラス転移温度（Tg）が70~200℃であることが好ましく、より好ましくは100~180℃である。一般にセルローストリアセテートのTgは約150~170℃であり、その酢化度や重合度によって若干の影響を受ける。Tgが低すぎると取り扱い時の高温で力学的な耐久性を失い、またTgが高すぎると溶解性が不良であったり作製されたセルロースアシレートフィルムがもろかったりして利用が困難である。

本技術のセルロースアシレートは、結晶化発熱量の点でも特に限定されない。一般に結晶化度が小さいセルロースアシレートは、溶媒に対する溶解性が高く、高い成形性を示すという特色がある。しかし、反面フィルムにした場合フィルム強度が劣る方向になり注意を要する。本技術におけるセルロースアシレートは、熔融状態からの結晶化発熱量（ ΔH_{cr} ）が2~20J/g、好ましくは3~18J/g、さらに好ましくは3.5~15J/gのセルロースアシレートである。ここで、セルロースアシレートの結晶化発熱量は、以下の如く評価した。まず、セルロースアシレートをジクロロメタン/エタノール=9/1（重量比）にて13質量%の溶液を調製し、10μmの布フィルターにて0.5kgf/cm²で加

圧濾過する。得られたドープをガラス板上に押し出しコーターを用いて流延し、35℃で20分乾燥した後ガラス板から剥離し、100℃で0.5時間真空乾燥した。得られた試料約10mgを標準アルミパンに詰め、熱補償型示差走査熱量計(DSC)の試料台に載せて、適正な溶融温度で短時間保持しセルロースアシレートと溶融させた後、降温速度4℃/分で室温まで冷却し結晶化させた。得られたDSC曲線の発熱ピーク面積から結晶化発熱量(ΔH_{cr})を求めた。なお、DSCの測定は、窒素雰囲気下で行われ、温度較正は、In(融点:156.60℃)Sn(融点:231.88℃)の2点較正により行われるとともに、熱量較正はIn(融解熱量:28.45 J/g)の1点較正により行われる。また、結晶化温度の解析法については、JIS K 7121-1987の規定に準拠し、結晶化発熱量の解析法については、JIS K 7122-1987の規定に準拠した。

本技術のセルロースアシレートは、耐湿性及び寸法安定性が高いとともに、酢化度が高いにも拘らず、前記のような結晶化発熱量を有しているため、溶媒に対する溶解性が高いとともに、溶液粘度が低く、高速での成形加工性が高い。本技術のセルロースアシレートは本質的に結晶性が低いので、フィルム成形などに際して特殊な処理を施すことなく、高い成形性を維持しつつ、効率よく成形品を得ることができる。セルロースアシレートは、成形法の種類に応じた種々の形態(例えば、粉末状、ペレット状など)で成形に供してもよいが、通常、セルロースアシレート溶液(ドープ)として使用する場合が多い。

6. セルロースアシレート溶液の有機溶媒

本技術では、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムは製造される。本技術の主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテル、および炭素原子数が1~7のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有しているもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有しているもよい。二種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびベンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシ

エタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

ここで本技術のセルロースアシレートのついでこれらの主溶媒は、溶解度パラメーターで好ましい範囲を示すことができる。すなわち本技術のセルロースアシレートは、その溶解度パラメーターは17~22で示される。溶解度パラメーターについて記載された書籍は多数あるが、例えばJ. Brandrup, E. H.らのPolymer Handbook(fourth edition), VII/671~VII/714に詳細に記載されている。それらの中でも、本技術のセルロースアシレートに有効的に使用できる有機溶媒は、19~21MPa^{1/2}の溶解度パラメーターを有することが好ましい。溶解度パラメーターは、下記式で定義される。

$$\delta = (E/v)^{1/2}$$

式中、 δ は溶解度パラメーター(MPa^{1/2})であり、Eは蒸発エネルギー(J/モル)であり、そしてvはモル容積(ml/モル、20℃)である。溶解度パラメーターが19~21MPa^{1/2}である有機溶媒の例としては、メチルエチルケトン(19)、シクロヘキサノン(20.3)、シクロペンタノン(20.9)、酢酸メチル(19.6)、2-ブトキシエタノール(19.4)、塩化メチレン(20.3)、ジオキサン(19.6)、1,3-ジオキソラン(19.8)、アセトン(20.3)、ギ酸エチル(19.2)、アセト酢酸メチル(約20)およびテトラヒドロフラン(19.4)などを挙げることができる。この中でも酢酸メチル、アセトン、アセト酢酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、塩化メチレンなどが最も好ましい。これらについては、特開平9-95538に記載されている。更に又特開昭61-124470に記載のN-メチルピロリドン、特開平11-60807に記載のフルオロアルコール、特開平112-63534に記載の1,3-ジメチル 2-イミダゾリジノンなども利用される。

さらに本技術のセルロースアシレートに用いられる主溶媒については、誘電率の観点でも選定でき、以下にその溶媒について記載する。誘電率は電束密度Dと電場Eとの関係D=εEを与えるεをいい、溶剤分子の分極のし易さと相関を有するパラメーターである。セルロースアシレート分子は疎水部と親水部を有するポリマーであるため、適度な誘電率を有する溶剤を用いることでセルロースアシレート分子の溶媒和がうまく起こるようになり、溶解が可能となると推定される。実際に本技術者の鋭意検討の結果、室温における誘電率が2.0~35.0の範囲にある溶剤を選択することで、セルロースアシレートフィルムは溶解が達成されることがわかり、本技術に適用したものである。

本技術における好適な溶剤をその誘電率と共に以下に示す。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジブチルエーテル(誘電率3.06)、ジメトキシエタン(5.50)、1,4-ジオキサン(2.22)、1,3-ジオキソラン(3.21)、1,3,5-トリオキ

サン(3.30)、テトラヒドロフラン(7.58)、アニソール(4.33)およびフェネトール(4.22)、が挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン(20.70)、メチルエチルケトン(18.51)、ジエチルケトン(14.00)、ジイソブチルケトン(14.52)、シクロペンタノン(18.90)、シクロヘキサノン(18.30)およびメチルシクロヘキサノン(18.21)が挙げられる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、蟻酸エチル(8.50)、蟻酸n-プロピル(6.17)、蟻酸n-ペンチル(6.01)、酢酸メチル(6.68)、酢酸エチル(6.02)および酢酸n-ペンチル(5.21)が挙げられる。2種類以上の官能基を有する有機溶剤の例には、2-エトキシ酢酸エチル(11.21)、2-メトキシエタノール(29.60)および2-ブトキシエタノール(9.41)、1,2-ジアセトキシアセトン(15.98)、アセチルアセトン(16.6)、アセト酢酸エチル(15.90)が挙げられる。

さらに又本技術のセルロースアシレートに好ましく用いられる溶媒の選定にあたり、環状構造を有する溶媒の観点でも選ぶことができる。これは溶剤の5質量%以上が環状構造を有する溶剤で構成されることでよりセルロースアシレートの溶解性をあげるものである。すなわち、セルロースアシレート分子をより溶解させる溶剤として、分子中に環構造を有するものが良好な溶解性を示す。セルロースアシレート自身が六員環構造を有しており、溶剤の環構造の部分がセルロースアシレートの環構造の部分と相互作用して溶解するためと推定される。主溶剤の5質量%以上を占める環状構造を有する溶剤としては以下のようなものを挙げるができる。これらの溶剤は製膜後の乾燥の観点から炭素数3~12のものが好ましいが、特に限定されるものではない。例えば、エーテル類としてプロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、フランを挙げることができる。ケトン類の例には、シクロブタン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、1,4-シクロヘキサジオン、イソホロン、カンファールが挙げられる。エステル類の例には、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネートなどのほか、酢酸シクロヘキシルを挙げることができる。その他の溶剤としては、例えば2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ピペリジン、ε-カプロラクタム、テトラヒドロチオフェン、1,3-プロパンスルホン等を挙げることができる。また、2種類以上の環構造を有する有機溶媒を用いることもできる。以下に特に好ましい環状化合物を挙げるがこれに限定されない。環状ケトン化合物としては、シクロブタン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、1,4-シクロヘキサジオン、イソホロンが好ましい。

次に本技術のセルロースアシレートの主溶媒としては、酸素質量分率の観点でも好ましい溶媒を選定することができ、酸素質量分率が0.60~0.15の範囲にある溶媒が好ましい。溶剤の酸素分率は、溶剤の分子量中にしめる酸素の分子量を表したものであり、溶剤中に含まれる酸素の割合を表したものである。セルロースアシレートは、水酸基、エーテル結合、エステル結合、カルボ

ニル基等を有するポリマーであり、その溶解性は溶剤の酸素含率が大きく影響することが本技術者の鋭意検討により明らかとなった。すなわち、溶剤中の酸素含量が特定の範囲にある場合に、ポリマーと溶剤との親和性が高く溶解性に優れることがわかった。本技術における溶剤として、エーテル類の例には、ジブチルエーテル(酸素分率0.12)、ジメトキシメタン(0.42)、ジメトキシエタン(0.36)、1,4-ジオキサン(0.36)、1,3,5-トリオキサン(0.53)、1,3-ジオキソラン(0.36)、テトラヒドロフラン(0.22)、アニソール(0.15)およびフェネトール(0.13)が挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン(0.28)、メチルエチルケトン(0.22)、ジエチルケトン(0.18)、ジイソブチルケトン(0.11)、シクロペンタノン(0.19)、シクロヘキサノン(0.16)およびメチルシクロヘキサノン(0.14)が挙げられる。エステル類の例には、蟻酸エチル(0.53)、蟻酸プロピル(0.36)、蟻酸n-ペンチル(0.27)、酢酸メチル(0.43)、酢酸エチル(0.36)およびプロピオン酸エチル(0.31)が挙げられる。2種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシ酢酸エチル(0.40)、2-メトキシエタノール(0.42)および2-ブトキシエタノール(0.27)、アセチルアセトン(0.32)が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

本技術の溶媒としては、アルコールも好ましく併用される。アルコールは炭素数1以上8以下のモノアルコール、あるいはジアルコールが好ましく、より好ましくはメタノール(0.50)、エタノール(0.35)、1-プロパノール(0.27)、2-プロパノール(0.27)、1-ブタノール(0.22)、2-ブタノール(0.22)、tert-ブタノール(0.22)、1-ペンタノール(0.17)、2-メチル-2-ブタノール(0.17)、シクロヘキサノール(0.19)が挙げられる。これらは単独で添加しても、あるいは2種以上混合して添加しても良い。これらのアルコールは全溶媒中2vol%以上40vol%以下、より好ましくは3vol%以上30vol%以下、さらに好ましくは5vol%以下である。

また、特開平10-330538に記載の双極子モーメントが3~6の溶媒の観点でも、本技術のセルロースアシレートの良溶媒である。双極子モーメントの観点では、3.4~5.0であることが好ましい。有機化合物には、電荷分布が非対称で、外部電場の影響なしに本来電気双極子をもつ化合物が含まれている。有機化合物の双極子モーメントは、そのような永久電気双極子のモーメントを意味する。3乃至6の双極子モーメントは、その有機化合物の極性がかなり強いことを意味している。有機化合物の双極子モーメントは、気体の誘電率測定、溶液の誘電率測定、マイクロ波分光測定、分子線測定あるいはレーザーシュタルク分光測定の結果から求めることができる。また、未測定分子であっても、結合モーメントまたはグループモーメントのベクトル和として近似的に、双極子モーメントを計算することができる。代

表的な有機化合物の双極子モーメントについては、溶剤ハンドブック(講談社サイエンティフィック、1976年)、溶剤ポケットブック(オーム社、昭和42年)や化学便覧基礎編I I-576~577頁(平成5年)に記載がある。以下に、3乃至6の双極子モーメントを有する有機化合物の具体例を示すが、前述の溶解度パラメーターと一部一致する。かっこ内の数値が双極子モーメント(μ /D、D:デバイ単位)である。それらは、(双極子モーメント 4.05) 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、(4.81) スルホラン、(4.30) ジメチルスルホキシド、(3.72) ジメチルアセトアミド、(3.86) N, N-ジメチルホルムアミド、(4.09) N-メチルピロリドン、(4.87) エチレンカーボネート、(3.30) シクロペンタノン、(4.43) ジメチルスルホン、(3.46) ニトロメタン、(3.71) ホルムアミドなどである。また、エーテル類としてジブチルエーテル(1.22)、ジメトキシエタン(1.79)、1, 4-ジオキサン(0.23)、1, 3, 5-トリオキサン(2.18)、テトラヒドロフラン(1.71)、アニソール(1.20)およびフェネトール(1.00)、が挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン(2.69)、メチルエチルケトン(2.76)、ジエチルケトン(2.70)、メチルベンチルケトン(2.59)、シクロペンタノン(3.21)、シクロヘキサノン(3.01)およびアセトフェノン(2.96)が挙げられる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、蟻酸エチル(1.77)、蟻酸n-プロピル(1.89)、蟻酸n-ベンチル(1.90)、酢酸メチル(1.61)、酢酸エチル(1.88)および酢酸n-ベンチル(1.91)が挙げられる。2種類以上の官能基を有する有機溶剤の例には、2-エトキシ酢酸エチル(2.25)、2-メトキシエタノール(2.04)および2-ブトキシエタノール(2.08)、アセト酢酸エチル(3.22)が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

なお、更に本技術のセルロースアシレートに用いられる溶媒の選定に当たっても、溶媒の分子量の観点も重要であり、本技術で好ましい溶媒について以下に述べる。これは、セルロースアシレートの主溶剤が分子量150以下のエーテル類、ケトン類、エステル類のいずれかより選択されることを特徴とするものである。セルロースアシレートはエーテル結合、エステル結合、水酸基等の官能基を有するポリマーであり、これらのポリマーが溶解するためには溶剤分子が類似の官能基を有することに加えて、溶剤分子の分子量が小さくセルロースアシレート中へ十分浸透していくことが必要であることが、本技術者の鋭意検討の結果明らかになった。

この観点での溶剤として、エーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル(分子量102.17)、ジブチルエーテル(130.22)、ジメトキシメタン(76.10)、ジメトキシエタン(90.12)、ジエトキシエタン(118.17)、1, 4-ジオキサン(88.10)、1, 3, 5-トリオキサン(90.08)、テトラヒドロフラン(72.11)、アニソール(108.13)およびフェネトール(122.16)が挙げられる。ケトン類の

例には、アセトン(58.08)、メチルエチルケトン(72.11)、ジエチルケトン(86.13)、メチルイソブチルケトン(100.16)、シクロペンタノン(84.13)、シクロヘキサノン(98.15)およびメチルシクロヘキサノン(112.18)、1, 4-シクロヘキサジオン(112.19)が挙げられる。エステル類の例には、蟻酸メチル(60.05)、蟻酸プロピル(88.07)、蟻酸n-ベンチル(116.16)、酢酸メチル(74.08)、酢酸ブチル(116.16)および酢酸n-ベンチル(130.18)、酢酸シクロヘキシル(142.19)、プロピオン酸メチル(88.07)、プロピオン酸ブチル(130.18)、酪酸メチル(102.13)、γ-ブチロラクトン(86.09)が挙げられる。2種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシ酢酸エチル(132.17)、2-メトキシエタノール(76.09)および2-ブトキシエタノール(118.17)、フルフリアルコール(98.10)が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

更に、本技術のセルロースアシレートに当たって有効な溶媒は、そのI/O値が3.0乃至0.2の範囲にある溶媒が好ましい。I/O値は有機概念図における無機性値を有機性値で割ったものであり、素材の親疎水性を表すパラメータである。セルロースアシレート分子の溶解性はこのI/O値に大きく影響し、3.0乃至0.2の範囲にあるものを選択することでセルロースアシレート分子の溶媒和がうまく起こるようになり、溶解が可能となる。有機概念図に関する論文、書物は多数発行されているが、例えば「有機概念図—基礎と応用—」(甲田善生著、三共出版)に詳細に記載されている。本技術における好適な溶剤をそのI/O値と共に以下に示す。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジエチルエーテル(I/O値0.25)、ジメトキシエタン(0.50)、1, 4-ジオキサン(0.42)、1, 3, 5-トリオキサン(0.58)、テトラヒドロフラン(0.30)、アニソール(0.25)およびフェネトール(0.22)が挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン(1.08)、メチルエチルケトン(0.81)、ジエチルケトン(0.65)、メチルベンチルケトン(0.65)、シクロペンタノン(0.75)、シクロヘキサノン(1.08)が挙げられる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、蟻酸エチル(2.13)、蟻酸n-プロピル(1.42)、蟻酸n-ベンチル(1.04)、酢酸メチル(2.13)、酢酸エチル(1.42)および酢酸n-ベンチル(1.04)が挙げられる。2種類以上の官能基を有する有機溶剤の例には、2-エトキシ酢酸エチル(1.75)、2-メトキシエタノール(1.75)および2-ブトキシエタノール(1.17)、アセト酢酸エチル(1.17)が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

以上のセルロースアシレートに用いられる溶媒については、前述のいろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、本技術のセルロースアシレートの好ましい溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸

エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4~7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1~10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1~8のアルコールである。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であつてもよい。

第3の溶媒であるアルコールの好ましくは、直鎖であつても分岐を有していても環状であつてもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級~第三級のいずれであつてもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であつても分岐を有していても環状であつてもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であつても不飽和であつてもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20~90質量%、第2の溶媒が5~60質量%さらに第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~86質量%であり、第2の溶媒が10~50質量%、さらに第3のアルコールが7~25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30~80質量%であり、第2の溶媒が10~50質量%、第3の溶媒がアルコールであり10~20質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20~90質量%、第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~86質量%であり、さらに第3の溶媒が7~25質量%含まれることが好ましい。

本技術で好ましいこれらの溶媒の組み合わせについての具体例は、以下のものを挙げることができる。

酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール (75/10/5/5/5、質量部)、
酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール (75/10/5/5/5、質量部)、
酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/シクロヘキサン (75/10/5/5/5、質量部)、
酢酸メチル/メチルエチルケトン/メタノール/エタノール (80/10/5/5、質量部)、
酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール (75/10/10/5、質量部)、
酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール (80/10/5/5、質量部)、
酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール (80/10/5/5、質量部)、
酢酸メチル/シクロペンタノン/アセトン/メタノール/エタノール (60/15/15/5/5、質量部)、
酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン (70/20/5/5、質量部)、
酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール (50/20/20/5/5、質量部)、
酢酸メチル/1,3ジオキソラン/メタノール/エタノール (70/20/5/5、質量部)、
酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール (60/20/10/5/5、質量部)、
酢酸メチル/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール/シクロヘキサン (65/10/10/5/5/5、質量部)、
ギ酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール (50/20/20/5/5、質量部)、
ギ酸メチル/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン (65/10/10/5/5/5、質量部)、
アセトン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール (65/20/10/5、質量部)、
アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール (65/20/10/5、質量部)、
アセトン/1,3ジオキソラン/エタノール/ブタノール (65/20/10/5、質量部)、
1,3ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール (55/20/10/5/5/5、質量部)、
アセトン/塩化メチレン/メタノール (85/5/5、質量部)、
酢酸メチル/塩化メチレン/メタノール/エタノール (70/10/15/5、質量部)、
1,3-ジオキソラン/塩化メチレン/メタノール/ブタノール (70/15/10/5、質量部)、
1,4-ジオキサン/塩化メチレン/アセトン/メタノール/ブタノール (70/5/15/5/5、質量部)、
シクロヘキサノン/塩化メチレン/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール (60/10/15/5/5/5、質量部)、
などをあげることができ、これらの中でも特に酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール (75/15/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール (75/10/5/5/5、質量部)

5、質量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール(80/10/5/5、質量部)、アセトン/アセト酢酸メチル/エタノール/イソプロパノール(65/15/1.0/5/5、質量部)、が好ましい組み合わせである。

本技術に用いるドーブには、上記本技術の有機溶媒以外に、メチレンクロライドを本技術の全有機溶媒量の10質量%以下含有させてもよい。

その他、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されるセルロースアシレート溶液及びフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含め以下の特許に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876、特開平12-95877、特開平10-324774、特開平8-152514、特開平10-330538、特開平9-95538、特開平9-95557、特開平10-235664、特開平12-63534、特開平11-21379、特開平10-182853、特開平10-278056、特開平10-279702、特開平10-323853、特開平10-237186、特開平11-60807、特開平11-152342、特開平11-292988、特開平11-60752、特開平11-60752などに記載されている。これらの特許によると本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されるセルロースアシレートに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本技術においても好ましい態様である。

7. セルロースアシレートへの添加剤

本技術のセルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤(例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、微粒子、光学特性調整剤など)を加えることができる。またその添加する時期はドーブ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドーブ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。

(可塑剤)

本技術で好ましい可塑剤は、沸点が200以上で25℃で液体であるか、または融点が25~250℃である固体であることが好ましい。更に好ましくは沸点が250℃以上の25℃で液体であるか、融点が25~200℃の固体である可塑剤が挙げられる。可塑剤が液体の場合は、その精製は通常減圧蒸留によって実施されるが高真空ほど好ましく、例えば100Pa以下が好ましい。また分子蒸留装置などを用いて精製することも特に好ましい。また可塑剤が固体の場合は、溶媒を用いて再結晶させてろ過、洗浄し乾燥することで実施されることが一般的である。

これらの好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれ

る。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。これらの好ましい可塑剤は25℃においてTPP(融点約50℃)以外は液体であり、沸点も250℃以上である。

その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、メチルフタリルメチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートなどがある。中でもトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリフェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して2~30質量%、特に5~20質量%が好ましい。

これらは、特開平5-194788、特開昭60-250053、特開平4-227941、特開平6-16869、特開平5-271471、特開平7-286068、特開平5-5047、特開平11-80381、特開平7-20317、特開平8-57879、特開平10-152568、特開平10-120824などに記載されている可塑剤もまた好ましい。これらの特許によると可塑剤だけでなくその利用方法あるいはその特性についての好ましい記載が多数あり、本技術においてもこのましく用いられるものである。

その他、本技術においてはその光学的異方性を小さくする可塑剤として、特開平11-124445号記載の(ジ)ペンタエリスリトールエステル類、特開平11-246704号記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号記載のジグリセロールエステル類、特開平11-92574号記載のクエン酸エステル類、特開平11-90946号記載の置換フェニルリン酸エステル類などが好ましく用いられる。

(劣化防止剤や紫外線防止剤)

セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化水素分解剤、ラジカル禁止剤、金属不

活性化剤、酸捕捉剤、アミン)や紫外線防止剤を添加してもよい。これらの劣化防止剤や紫外線防止剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、特開平5-1907073号、特開平5-194789号、特開平5-271471号、特開平6-107854号、特開平6-118233号、特開平6-148430号、特開平7-11056号、特開平7-11055号、特開平7-11056号、特開平8-29619号、特開平8-239509号、特開平7-11056号、特開2000-204173号、5-197073号、特開平5-194789号、特開平6-107854号、特開昭60-235852号、特開平12-193821号、特開平8-29619号、特開平6-118233号、特開平6-148430号の各公報に記載がある。

これらの添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.08質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を超えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(しみ出し)が認められる場合がある。本技術で好ましい劣化防止剤は、沸点が200以上で25℃で液体であるか、または融点が25~250℃である固体であることが好ましい。更に好ましくは沸点が250℃以上の25℃で液体であるか、融点が25~200℃の固体である劣化防止剤が挙げられる。劣化防止剤が液体の場合は、その精製は通常減圧蒸留によって実施されるが高真空ほど好ましく、例えば100Pa以下が好ましい。また分子蒸留装置などを用いて精製することも特に好ましい。また可塑剤が固体の場合は、溶媒を用いて再結晶させて過、洗浄し乾燥することで実施されることが一般的である。

(劣化防止剤)

劣化防止剤は例えば特開平5-194789に記載のpKaが4以上の塩基性化合物などが好ましく挙げられる。例えば、1級、2級、3級のアミンや芳香族系の塩基性化合物が好ましい。具体的には、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、ドデシルトリブチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、ジエチルアミノベンゼンなどを挙げることができるが、詳細は該特許の一般式(1)及び(2)に記載される化合物A-1~A-73、B-1~B-67を利用できる。また、特開平5-197073に記載の化合物などが好ましく挙げられる。具体的には、該特許の一般式(A-I)、(A-II)、(A-III)、(B-I)、(C-I)、(C-II)、(C-III)、(D-I)~(D-VII)に分類される化合物(A-1)~(A-46)、(B-I-1)~(B-I-32)、(C-1)~(C-10)、(D-I-1)~(B-I-96)、(D-1)~(D-12)、(D-VII-1)~(D-VII-6)、(D-VIII-1)~(D-VIII-67)が利用できる。

さらにまた、特開平6-107854に記載の化合物などが好ましく挙げられる。具体的には、該特許の一般式(I)で表される化合物(D-1)~(D-69)の塩基性化合物、(A-I)~(A-III)、(B-I)、(C

-I)~(C-III)で表される化合物(D-1)~(D-69)、化合物(A-1)~(A-46)、(B-I-1)~(B-I-32)、(C-I)~(C-10)も好ましく利用できる。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。

本技術のセルロースアシレートフィルムに好ましく使用される紫外線吸収剤について説明する。本技術のセルロースアシレートフィルムは、その高い寸法安定性から、偏光板または液晶表示用部材等に使用されるが、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本技術に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としての具体例を挙げるが、本技術はこれらに限定されない。

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)、(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、2,2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3,

5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。特に(2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどの構造加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

又、特開平6-148430号記載の紫外線吸収剤も好ましく用いることができる。本技術で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れており、特に不要な着色がより少ないペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は化合物の種類、使用条件などにより様ではないが、通常はセルロースアシレートフィルム1m²当たり、0.2g~5.0gが好ましく、0.4g~1.5gがさらに好ましく、0.6g~1.0gが特に好ましい。

なお紫外線吸収剤の添加は予めセルロースアシレートの混合溶液を作製するときに添加してもよいが、セルロースアシレートのドーブを予め作製し、流延までのいずれかの時点で添加されてもよい。後者の場合、セルロースアシレートを溶剤に溶解させたドーブ液と、紫外線吸収剤と少量のセルロースアシレートを溶解させた溶液をインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー(東レエンジニアリング製)、SWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。インラインミキサーを用いる場合、高圧下で濃縮溶解することが好ましく、加圧容器の種類は特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることができ、加圧下で加熱、攪拌ができればよい。加圧容器はそのほか圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、

例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく例えば30~150℃の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5~10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャストを行うほうが、ドーブ粘度を低減できるためより好ましい。

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されるセルロースアシレートフィルムには、融点が30℃以上である紫外線吸収剤が好ましく、更には50℃~200℃の融点である紫外線吸収剤が用いられる。本技術のセルロースアシレートフィルムは、高い寸法安定性、良好な紫外線カット性能から液晶表示用部材に用いられるのが好ましい。液晶表示用部材とは液晶表示装置に使用される部材のことで、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反射板、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム等があげられる。上記記載の中でも、寸法安定性に対しても厳しい要求のある偏光板、偏光板用保護フィルムにおいて、本技術のセルロースアシレートフィルムは更に好ましく用いられる。特に、最近のノートパソコン等の偏光板用保護フィルムとしては、従来よりも薄膜化したセルロースアシレートフィルムが要望されている。薄膜化を行っても、紫外線に対する保護を十分に行うためには、従来よりも紫外線吸収剤の単位重量当りの使用量を多くする必要がある。そのため、上記記載のようなアルカリケン化処理時において、紫外線吸収剤が増量され、且つ、薄膜化された従来の偏光板保護フィルムは、紫外線吸収剤の溶出、析出などがおこりやすくなる。特に、融点が100℃以上の紫外線吸収剤を含有する本技術のセルロースアシレートフィルムは、紫外線吸収剤が増量され、且つ、薄膜化されても、アルカリケン化処理時の紫外線吸収剤の溶出が極めて少なく、生産工程上のメリットが極めて高い。これらについては、特開2000-351859号に詳細が開示されているが、従来も一般に用いられてきた技術である。

(光学異方性のコントロール剤)

また光学異方性をコントロールするためのレターデーション上昇剤が、場合により添加される。これらは、セルロースアシレートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、

不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。これらについては、特開2000-111914、特開平12-275434などに詳細が記載されている。

また、感材用支持体としては、ライトバイピング防止用の着色剤化合物を添加してもよい。着色剤の含有量は、セルロースアシレートに対する質量割合で10~1000ppmが好ましく、50~500ppmが更に好ましい。この様に着色剤を含有させることにより、セルロースアシレートフィルムのライトバイピングが減少でき、黄色味を改良することができる。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

また、本技術のセルロースアシレート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加してもよい。添加剤としては、二酸化ケイ素、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。この特、使用される無機微粒子はキシミ防止剤としての役割や帯電防止などである。その場合金属や金属化合物の硬さは特に限定されないが、モース硬度が好ましくは1~10であり、より好ましくは2~10である。又、有機微粒子も好ましく用いられ例えば架橋ポリスチレン、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋トリアジン樹脂などを挙げることができる。

(微粒子)

特に本技術においては、作製されたセルロースアシレートフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり搬送性が悪化することを防止するために、微粒子を添加することが一般に行われる。それらは、マット剤、ブロッキング防止剤あるいはキシミ防止剤と称されて、従来から利用されている。それらは、前述の機能を呈する素材であれば特に限定されないが、これらのマット剤の好ましい具体例は、無機化合物としては、ケイ素を含む化合物、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化スズ・アンチモン、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくはケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであるが、セルロースアシレートフィルムの濁度を低減できるので、二酸化ケイ素

が特に好ましく用いられる。二酸化ケイ素の微粒子としては、例えば、アエロジルR972、R974、R812、200、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名で市販されているものが使用できる。

有機化合物としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。シリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、トスパール105、トスパール108、トスパール120、トスパール145、トスパール3120及びトスパール240（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

これらの添加剤をセルロースアシレート溶液へ添加する場合は、特にその方法に限定されずいずれの方法でも所望のセルロースアシレート溶液を得ることができれば問題ない。例えば、セルロースアシレートと溶媒を混合する段階で添加物を含有させてもよいし、セルロースアシレートと溶媒で混合溶液を作製した後に、添加物を添加してもよい。更にはドープを流延する直前に添加混合してもよく、所謂直前添加方法でありその混合はスクリー式混練をオンラインで設置して用いられる。

添加剤の混合は、添加物それ自身を添加してもよいが、予め溶媒やバインダー（好ましくはセルロースアシレート）を用いて溶解しておいたり、場合により分散して安定化した溶液として用いることも好ましい態様である。

これらの微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から、好ましくは、0.001~20 μm であり、より好ましくは0.001~10 μm であり更に好ましくは、0.002~1 μm であり、特に好ましくは、0.005~0.5 μm である。微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡で粒子を平均粒径で求められる。微粒子の、見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。本技術に係る微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

①溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で微粒子分散液とし、ドープ液に加えて攪拌する。

②溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で微粒子分散液とし、別に溶剤に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌して得られる微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

③溶剤に少量のセルロースアシレートを加えて攪拌溶解し、これに微粒子を加えて分散機で分散して微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

二酸化ケイ素微粒子を溶剤などと混合して分散するとき

の二酸化ケイ素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%がさらに好ましく、15～20質量%が最も好ましい。

使用される溶剤は低級アルコール類、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースアシレート製の膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

セルロースアシレートに対する二酸化ケイ素微粒子の添加量はセルロースアシレート100質量部に対して、二酸化ケイ素微粒子は0.01～0.3質量部が好ましく、0.05～0.2質量部がさらに好ましく、0.08～0.12質量部が最も好ましい。

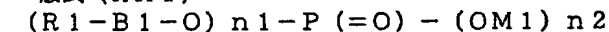
分散は、メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどがあげられ、メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などが利用できる。高圧分散装置は、例えば管径1～2000 μ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.8MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.6MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/sec以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/hr以上に達するものが好ましい。高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation社製超高圧ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）社製UHN-01等が挙げられる。また、本技術に係る微粒子を含む層を金属支持体に直接接するように流延することが、滑り性の点で好ましい。以上の微粒子については、特開平7-11055号、特開平10-45917、特開平2000-356714号に詳細が記載されている。

（剥離剤）

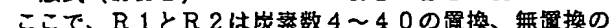
さらに本技術では、剥離時の荷重を小さくするために剥離剤を添加することが好ましい。それらは、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。これらは、例えば特開昭61-243837号、特開200099847などに記載されている。

これらの剥離剤は以下に具体的に記す。すなわち、セルロースアシレート溶液を流延する前に一般式（HK1）又は一般式（HK2）で表わされる剥離剤の少なくとも一種を溶液の0.005～2質量%添加することを特徴とする。

一般式（HK1）



一般式（HK2）



ここで、R1とR2は炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基及びアリル基を表わし、M1はアルカリ金属、アンモニウム、低級アルキルアミンである。また、B1、B2は2価の連結基を表わし、Xはカルボン酸（又はその塩）、スルホン酸（又はその塩）、硫酸エステル（又はその塩）を表わす。n1は1、2の整数であり、n2は（3-n1）の整数を表わす。

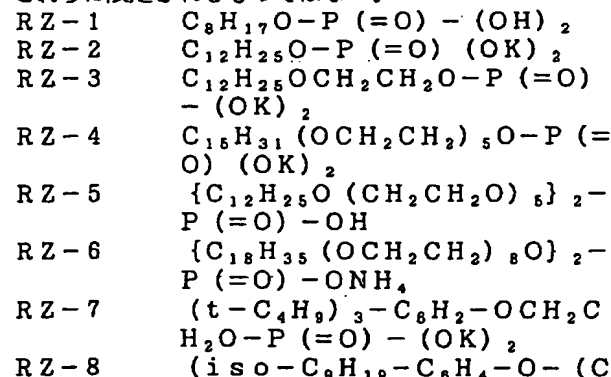
本技術では一般式（HK1）または（HK2）で表わされる少なくとも一種の剥離剤を、セルロースアシレートフィルムが含有することを特徴とするが、以下にこれらの剥離剤について記述する。

R1とR2の好ましい例としては、炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基（例えば、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル、ドコサニル、ミリスル、など）、炭素数4～40の置換、無置換のアルケニル基（例えば、2-ヘキセニル、9-デセニル、オレイルなど）、炭素数4～40の置換、無置換のアリル基（例えば、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、ト-ブチルフェニル、ジ-ト-ブチルフェニル、トリ-ト-ブチルフェニル、イソペンチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニル、イソペンタデシルフェニル、など）などを表わす。

これらの中でも更に好ましいのは、アルキルとしては、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコサニル、アルケニルとしてはオレイル、アリル基としてはフェニル、ナフチル、トリメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、ジ-ト-ブチルフェニル、トリ-ト-ブチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフィソペンタデシルフェニルである。

次に、B1、B2の2価の連結基について記述する。炭素数1～10のアルキレン、ポリ（重合度1～50）オキシエチレン、ポリ（重合度1～50）オキシプロピレン、ポリ（重合度1～50）オキシグリセリン、でありこれらの混合したものでも良い。これらで好ましい連結基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ポリ（重合度1～25）オキシエチレン、ポリ（重合度1～25）オキシプロピレン、ポリ（重合度1～15）オキシグリセリンである。次にXは、カルボン酸（又は塩）、スルホン酸（又は塩）、硫酸エステル（又は塩）であるが、特に好ましくはスルホン酸（又は塩）、硫酸エステル（又は塩）である。塩としては好ましくはNa、K、アンモニウム、トリメチルアミン及びトリエタノールアミンである。

以下に、本技術の好ましい剥離剤の具体例を記載するがこれらに限定されるものではない。



| | |
|-------|--|
| | $\text{H}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-P(=O)-(OK)}$ (OH) |
| RZ-9 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ |
| RZ-10 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ |
| RZ-11 | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ |
| RZ-12 | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ |
| RZ-13 | $\text{iso-C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-(CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ |
| RZ-14 | $(\text{iso-C}_8\text{H}_{17})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-O-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-(CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ |
| RZ-15 | トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム |
| RZ-16 | トリ- <i>n</i> -ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム |
| RZ-17 | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ |
| RZ-18 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$ |

本技術の一般式 (1) 又は (2) の少なくとも一種の使用量は、溶液の 0.002~2 質量%であるが、より好ましくは 0.005~1 質量%であり、さらに好ましくは 0.01~0.5 質量%である。その添加方法は、特に限定されないがそのまま液体或いは固体のまま、溶解する前に他の素材と共に添加され溶液としても良いし、予め作製されたセルロースアシレート溶液に後から添加しても良い。

さらに、特開平 10-316701 に記載の、酸解離指数 pK_a 1.93~4.50 [好ましくは 2.0~4.4、さらに好ましくは 2.2~4.3 (例えば、2.5~4.0)、特に 2.6~4.3 (例えば、2.6~4.0) 程度] の酸またはその塩が剥離剤として好ましい。これらは、無機酸または有機酸のいずれでもよい。酸の pK_a については「改訂 3 版 化学便覧、基礎編 I」(財)日本化学会編、丸善(株)発行)を参照できる。以下に、酸の具体例とともに、括弧内に酸解離指数 pK_a を示す。前記無機酸としては、例えば、 HClO_2 (2.31)、 HOCN (3.48)、モリブデン酸 (H_2MoO_4 , 3.62)、 HNO_2 (3.15)、リン酸 (H_3PO_4 , 2.15)、トリポリリン酸 ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2.0)、バナジン酸 (H_3VO_4 , 3.78) などが例示できる。

有機酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸としてギ酸 (3.55)、オキサロ酢酸 (2.27)、シアノ酢酸 (2.47)、フェニル酢酸 (4.10)、フェノキシ酢酸 (2.99)、フルオロ酢酸 (2.59)、クロロ酢酸 (2.68)、プロモ酢酸 (2.72)、ヨード酢酸 (2.98)、メルカプト酢酸 (3.43)、ビニル酢酸 (4.12) などの置換基を有する酢酸、クロロプロピオン酸 (2.71~3.92) などのハロプロピオン酸、4-アミノ酪酸 (4.03)、アクリル酸 (4.26) などを挙げる事が出来る。また、脂肪族多価カルボン酸としてはマロン酸 (2.65)、コハク酸 (4.00)、グルタル酸 (4.13)、アジピン酸 (4.26)、ピメリン酸 (4.31)、アゼライン酸 (4.39)、フマル酸 (2.85) などであり、オキシカルボ

ン酸としてのグリコール酸 (3.63)、乳酸 (3.66)、リンゴ酸 (3.24)、酒石酸 (2.82~2.99)、クエン酸 (2.87) なども挙げられる。さらにアルデヒド酸又はケトン酸としてのグリオキシル酸 (3.18)、ビルビン酸 (2.26)、レプリン酸 (4.44) など、芳香族モノカルボン酸であるアニリンスルホン酸 (3.74~3.23)、安息香酸 (4.20)、アミノ安息香酸 (2.02~3.12)、クロロ安息香酸 (2.92~3.99)、シアノ安息香酸 (3.60~3.55)、ニトロ安息香酸 (2.17~3.45)、ヒドロキシ安息香酸 (4.08~4.58)、アニス酸 (4.09~4.48)、フルオロ安息香酸 (3.27~4.14)、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸 (2.85~4.00)、ヨード安息香酸 (2.86~4.00) などの置換基を有する安息香酸、サリチル酸 (2.81)、ナフトエ酸 (3.70~4.16)、ケイ皮酸 (3.88)、マンデル酸 (3.19) なども挙げられる。また、芳香族多価カルボン酸であるフタル酸 (2.75)、イソフタル酸 (3.50)、テレフタル酸 (3.54) など、複素環式モノカルボン酸のニコチン酸 (2.05)、2-フランカルボン酸 (2.97) など、複素環式多価カルボン酸 [2,6-ピリジンジカルボン酸 (2.09) なども挙げられる。

さらに有機酸としては、アミノ酸類もよく例えば、アミノ酸としてのアスパラギン (2.14)、アスパラギン酸 (1.93)、アデニン (4.07)、アラニン (2.30)、 β -アラニン (3.53)、アルギニン (2.05)、イソロイシン (2.32)、グリシン (2.36)、グルタミン (2.17)、グルタミン酸 (2.18)、セリン (2.13)、チロシン (2.17)、トリプトファン (2.35)、トレオニン (2.21)、ノルロイシン (2.30)、バリン (2.26)、フェニルアラニン (2.26)、メチオニン (2.15)、ロイシン (2.04)、ロイシン (2.35) など、アミノ酸誘導体であるアデノシン (3.50)、アデノシン三リン酸 (4.06)、アデノシンリン酸 (3.65~3.80)、L-アラニル-L-アラニン (3.20)、L-アラニルグリシン (3.10)、 β -アラニルグリシン (3.18)、L-アラニルグリシルグリシン (3.24)、 β -アラニルグリシルグリシン (3.19)、L-アラニルグリシルグリシルグリシン (3.18)、グリシル-L-アラニン (3.07)、グリシル- β -アラニン (3.91)、グリシルグリシル-L-アラニン (3.18)、グリシルグリシルグリリン (3.20)、グリシルグリシルグリシルグリリン (3.18)、グリシルグリシル-L-ヒスチジン (2.72)、グリシルグリシルグリシル-L-ヒスチジン (2.90)、グリシル-DL-ヒスチジルグリリン (3.26)、グリシル-L-ヒスチジン (2.54)、グリシル-L-ロイシン (3.09)、 γ -L-グルタミル-L-システイニルグリリン (2.03)、N-メチルグリリン (サルコシン, 2.20)、N,N-ジメチルグリリン (2.08)、シトルリン (2.43)、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン (2.31)、L-ヒスチジルグリリン (2.84)、L-フェニルアラニルグリリン (3.02)、L-プロリルグリリン (3.07)、L-ロイシル-L-チロシン (3.15) などが用いられる。

本技術では以上の酸の中でも、脂肪族モノカルボン酸で

あるギ酸、クロロ酢酸などのハロ酢酸、ハロプロピオン酸、アクリル酸などの飽和又は不飽和C1-3モノカルボン酸など、脂肪族多価カルボン酸であるマロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸などの飽和又は不飽和C2-4ジカルボン酸など、更にオキシカルボン酸であるグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などのC1-6オキシカルボン酸が好ましい。これらの酸は非水溶性や水溶性のいずれであってもよい。

前述の酸は遊離酸として用いてもよく、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重金属として用いてもよい。アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどが例示でき、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムなどが例示できる。重金属としては、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄などである。

好ましいアルカリ金属には、ナトリウムが含まれ、好ましいアルカリ土類金属には、カルシウム、マグネシウムが含まれる。これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属はそれぞれ単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、アルカリ金属とアルカリ土類金属とを併用してもよい。前記酸およびその金属塩の総含有量は、剥離性、透明性、製膜性などを損なわない範囲、例えば、セルロースアシレート1g当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-6}$ モル（例えば、 $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ モル）、さらに好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル（例えば、 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ モル）程度の範囲から選択でき、通常、 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ モル（例えば、 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ モル）程度である。

なお、セルロースアシレート中の前記酸およびその金属塩の含有量は、次のような方法により定量できる。

〔イオンクロマトグラフィー分析〕微粉末状の乾燥したセルロースアセテート2.0gを正確に秤量し、熱水を80ml加えて攪拌して密閉して1晩放置した後、さらに攪拌して試料を沈降させる。約10mlの上澄みを試料液とし、イオンクロマトグラフィー法により、前記酸の含有量を測定する。

なお、これらのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、含有量が少ない場合、セルロースアセテートの酸性基（カルボキシル基やスルホン酸基など）と結合していてもよい。セルロースアセテート1g中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量は、セルロースアセテートの耐熱安定性を損なわない有効量以上であって、イオン当量換算で 5.5×10^{-6} 当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 当量）、好ましくは 3.5×10^{-6} 当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 当量）、さらに好ましくは 2.5×10^{-6} 当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 当量）程度である。特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が 1×10^{-6} 当量以下（例えば、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 当量）、特に 0.3×10^{-6} 当量以下（例えば、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6}$ 当量）程度のセルロースアセテートを用いると、流延法によりドープを金属支持体に流延し、半乾燥状態のフィルムを金属支持体から剥離するとき、剥離抵抗を大きく低減できる。なお、セルロース

アセテート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は、原子吸光分析により定量できる。

前記態様（1）、（2）のセルロースアセテートは、例えばセルロースアセテートと前記酸解離指数pKaの酸又はその金属塩とを混合し、セルロースアセテートと前記酸又はその金属塩で処理することにより調製できる。上記酸又はその金属塩の混合や処理は、任意の工程、例えば、セルロースアセテートの製造工程（例えば、加水分解・熟成工程終了後の耐熱安定剤の添加工程など）やセルロースアセテートの製造後に行うことができる。また、酸又はその金属塩による処理は、粉粒状、フレーク状セルロースアセテートの洗浄や浸漬処理、含浸処理などで行ってもよい。さらに、前記混合や処理は、セルロースアセテートを含むドープに、酸又はその金属塩を添加することによって行ってもよい。なお、前記酸解離指数pKaの酸又はその金属塩の混合や処理は、作業性などを損なわない適当な温度、例えば、 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ （好ましくは $15 \sim 50^\circ\text{C}$ ）程度の温度で行うことができ、混合又は処理時間は、適当な範囲、例えば、1分～12時間程度の範囲から選択できる。このような特定pKaの酸又はその金属塩を用いると、セルロースアセテート及び／又はベミセルロースアセテートに結合するカルボキシル基のうち少なくとも一部を酸型のカルボキシル基として存在させることができる。

セルロースアシレート溶液は、流延された後に残留溶媒が20～1000質量％溶液質量を固形質量で割った％で金属支持体から剥ぎ取られることが好ましく、一般には剥離剤がない場合は20～150質量％でない剥離が困難であり、乾燥時間がかかるという欠点があった。これに対して、本技術の剥離剤を含有したセルロースアシレート溶液では、残留溶媒が20～500質量％でも剥離が可能であり、乾燥時間を短縮でき生産性の大幅な向上を可能とするものである。さらに本技術の剥離剤を含有することで、剥離時の剥離荷重を著しく小さくすることが出来、これにより面状が著しく改良された。

このようなセルロースアシレートフィルムは、流延法によるフィルムの製造において、金属支持体からの剥離性が高く、製膜速度、ひいてはセルロースアシレートフィルムの生産性を向上できる。また、セルロースアシレートフィルムは、透明性などの光学的特性に優れ、その透明度は例えば60～100％（好ましくは70～100％、さらに好ましくは75～100％）程度であり、通常70～98％程度であり、ヘイズは0.01～8％、好ましくは0.02～5％である。さらに、セルロースアセテートの黄色度の指標となるイエローネスインデックス（Yellowness Index, YI）は、例えば、0.05～10、好ましくは0.08～7である。

8. セルロースアシレートフィルムの製造工程

8-1（溶解工程）

本技術のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには

冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平5-163301に記載のセルロースアシレート溶液を常圧、35℃で60分攪拌する。そして不完全溶解液の粘度は35℃で640ポイズであり熱交換器で加熱、加圧し完全溶解液化する。冷却熱交換器で35℃まで冷却、該交換器から送出しの粘度低下率を不完全液粘度を基準として2~11%の範囲で実施する方法、特開昭61-106628ではセルロースアセテート、溶媒と添加剤をニーダに連続供給して粗混合し、予熱器で加熱して溶解缶（加圧容器）に連続供給して溶媒の蒸気圧による平衡圧まで加圧し、両端に掻取翼で攪拌しつつ容器内を移動、底部の出口より排出する方法で溶解することが開示されている。また、特開昭58-127737ではセルロースアシレートを非膨潤性溶剤に浸漬し、ついで該溶剤から分離したセルロースアシレートを有機溶剤に溶解し、フィルムを作製する感材用フィルム製法があげられ、特開平10-45950では冷却溶解方法で、加温工程で溶媒が沸騰しないように調整された圧力下で溶媒の沸点以上の温度まで膨潤混合物を加温される。

特開平9-95544にはセルロースアセテートのアセトン溶媒混合物で、セルロースアセテートが10~40質量%含まれる混合物を-100~-10℃にする冷却工程、0~50℃に加温して金属支持体上に流延する工程、溶媒蒸発工程で製造する方法が、また特開平10-95854には冷却溶解方法で、加温工程で溶媒が沸騰しないように調整された圧力下で溶媒の沸点以上の温度まで膨潤混合物を加温方法が、特開平10-45950には酢化度58~62.5%のセルロースアセテート液で、非塩素系溶媒で40℃での見掛け粘度が100~2000ポイズであり、かつ40℃から2℃/分の速度で冷却すると0℃以上の温度において見掛け粘度が100000ポイズ以上である溶液が、特開2000-53784には非塩素系溶液を金属支持体上に流延・乾燥したセルロースアシレートで、アセチル置換度（A）と炭素数3、4のアシル基の置換度（B）とが後述の（1）-（3）で、100ppmのアルカリ土類金属を含有するセルロースアシレートが開示されている。ここで（1） $2.6 \leq A+B \leq 3$ （2） $1.4 \leq A \leq 2.5$ （3） $0.5 \leq B \leq 1.2$ である。また特開平11-322946には酢化度58~62.5%のセルロースアシレートで、炭素数3~12のエステル溶媒、炭素数4~12のケトン溶媒及び炭素数3~12のエーテル溶媒の一つを主成分とする溶媒を含む混合物を、10~5000kgf/cm²の処理工程と、処理した混合物を0.1~10kgf/cm²圧力下で処理したセルロースアシレート溶液の調製方法が開示されている。

さらに特開平11-322947には炭素数3以上のセルロースアシレートを含み、非塩素系溶媒を主成分とする有機溶媒を含む混合物を、10~5000kgf/cm²の圧力下処理工程と、該混合物を0.1~10kgf/cm²圧力下で処理する工程を経るセルロースアシレート溶液の調製方法が、特開平2-276830TAC溶液に色素溶液をインラインで添加・混合し、輸送パイプライン中で色濃度を測定し、規定の色素溶液の添加量を制御するセルロースアシレートの製法が記載さ

れている。

また、特開2000-273239には混合容器に1分以上滞留させ混合・膨潤させ、第2の混合容器に供給し完全溶解及び均一化させるセルロースアシレート溶液の調整方法が、特開平11-71463には酢化度58~62.5%であるセルロースアシレートが、アセトン等主溶媒の非塩素炭化を含む溶媒の混合物を、冷却溶解法或いは加圧溶解方法での調製過程で、超音波照射する方法が開示されている。さらに特開平04-259511には低濃度TAC溶液調後、これを筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周軌跡との間に導くと共に、溶液との間に温度差を与えて、溶剤を蒸発させながら高濃度TAC溶液を得る製法が開示されている。

特開2000-273184にはセルロースアシレートと貧溶媒を混合し、貧溶媒を分離することなく該混合物に良溶媒を主とする溶媒を混合して溶解させるセルロースアシレートドープの調整方法の記載が、また特開平11-310640には-100~-10℃で移送中の非塩素系溶媒に、10~100ppmのアルカリ土類金属を含むセルロースアシレートを連続添加して得られる混合物を膨潤し、溶媒一部を分離濃縮し、濃縮後の混合物を0~120℃で移送中の非塩素系溶媒を混合してセルロースアシレート溶液を調製する方法が開示されている。また特開平11-323017には-100~-10℃で移送中の非塩素系溶媒に、150℃以上で粉碎した粒子径0.05~2mmのセルロースアシレートを連続添加して混合物とし膨潤させ、しかる後に溶媒の一部を分離・濃縮し、0~120℃で同組成の溶媒を混合して溶液形成させる工程を経るセルロースアシレート溶液調製方法が開示されている。また特開平11-302388には-100~-10℃で移送中の有機溶媒に、炭素数2~5のアシル基で置換されたセルロースを連続添加し膨潤したのち有機溶媒を分離・濃縮し、0~120℃で移送中の同組成溶媒に濃縮後の混合物を溶解・希釈工程とを経るセルロースアシレート溶液の調製法、が記載されている。

以上記載したこれらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本技術においても適宜本技術の範囲であればこれらの技術を適用できるものである。

以下に、本技術で実施されるセルロースアシレートの非塩素系有機溶媒への溶解について、具体的にさらに詳細に記載する。

室温溶解の場合は、温度0~55℃でセルロースアシレートを溶媒や添加剤と混合し、溶解釜などの中で攪拌・混合して溶解される。溶解に関しては、セルロースアシレート粉末を溶媒で十分均一に浸すことが重要であり、所謂ママコ（溶媒が全く行き渡らないセルロースアシレート粉末部）を発生させないことが必須である。そのため、攪拌容器の中に溶媒を予め添加しておき、その後に、溶解容器を減圧にしてセルロースアシレートを添加することが好ましい場合もある。また、逆に攪拌容器の中にセルロースアシレートを予め添加しておき、その後に、溶解容器を減圧にして溶媒を添加することが好ましい場合もある。また、セルロースアシレートを予めアルコールなどの貧溶媒に湿らせておき、しかる後に本技術の炭素数3~12のエーテル、ケトンあるいはエステル

溶媒を添加することも、好ましい溶液の作製方法である。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを追加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。なお、攪拌に当たってはセルロースアシレートと溶媒を混合した後、そのまま静置して十分にセルロースアシレートを溶媒で膨潤させて、続いて攪拌して均一な溶媒としてもよい。セルロースアシレートの量は、この混合物中に5～40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。

（冷却溶解法）

又本技術で好ましく用いられるセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、冷却溶解法に従い実施され以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～55℃）で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレートの量は、この混合物中に5～40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

次に、混合物は-100～-10℃（好ましくは-100～-30℃、さらに好ましくは-100～-50℃、最も好ましくは-90～-60℃）に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や機械的に冷却したフロン溶液冷媒で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、特に限定されないがバッチ式での冷却の場合は、冷却に伴いセルロースアシレート溶液の粘度が上がり、冷却効率が劣るために所定の冷却温度に達するために効率よい溶解釜とすることが必要である。

また、本技術のセルロースアシレート溶液は膨潤させたあと、所定の冷却温度にした冷却装置を短時間移送することで達成できる。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/secが理論的な上限であり、1000℃/secが技術的な上限であり、そして100℃/secが実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差について、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。さらに、これを0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。この時、圧力を0.3～30MPaになることが挙げられるが、特に問題ない。その場合は、極力

短時間で実施することが好ましく、0.5～60分以内が好ましく、特に0.5～2分の短時間の加熱が推奨される。

なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。冷却溶解方法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作においては、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。以上の冷却溶解方法については、特開平9-95544、特開平10-95854、特開平10-95854、に詳細に記載されている。

（高温溶解法）

本技術のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製で好ましく実施される高温溶解法について以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～55℃）で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。本技術のセルロースアシレート溶液は、各種溶媒を含有する混合有機溶媒中にセルロースアシレートを添加し予め膨潤させることが好ましい。その場合、-10～55℃でいずれかの溶媒中に、セルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加してもよいし、場合により特定の溶媒で予め膨潤させその後に他の併用溶媒を加えて混合し均一の膨潤液としてもよく、更には2種以上の溶媒で膨潤させしめる後に残りの溶媒を加えても良く、特に限定されるものではない。

次に有機溶媒混合液は、0.2MPa～30MPaの加圧下で60～240℃に加熱される（好ましくは80～220℃、更に好ましくは100～200℃、最も好ましくは100～190℃）。加熱は、例えば高压蒸気でもよく電気熱源でもよい。高压のためには耐圧容器あるいは耐圧ラインを必要とするが、鉄やステンレス製あるいは他の金属耐圧容器やラインのいずれでもよく、特に限定されない。

更に、これらの高温高压溶液中に二酸化炭素を封入して所謂超臨界溶液としてもよい。その場合、二酸化炭素と溶媒との比率は5/95～70/30が好ましく、更には10/90～60/40が好ましい。

次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶媒の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10～55℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はセルロースアシレート溶液が内蔵されている高压高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。なお、溶解を早めるために加熱と冷却の操作を繰り返してもよい。溶解が十

分であるかどうかは、目視により溶液の概観を観察するだけで判断することができる。高圧高温溶解方法においては、溶媒の蒸発を避けるために密閉容器を用いる。また、膨潤工程において、加圧や減圧にしたりすることで更に溶解時間を短縮することが出来る。加圧及び減圧を実施するためには、耐圧性容器あるいはラインが必須である。これらについては、特開平11-322946、特開平11-322947に詳細が記載されている。

(溶液濃縮)

本技術のセルロースアシレート溶液の濃度は前述のごとく、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、USP第2,541,012号、USP第2,858,229号、USP第4,414,341号、USP第4,504,355号各明細書等）に記載の方法）等で実施できる。

(ろ過)

溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が0.1~100 μ mのフィルタが用いられ、さらには絶対濾過精度が0.5~25 μ mであるフィルタを用いることが好ましく用いられる。フィルタの厚さは、0.1~10mmが好ましく、更には0.2~2mmが好ましい。その場合、ろ過圧力は16kgf/cm²以下、より好ましくは12kgf/cm²以下、更には10kgf/cm²以下、特に好ましくは2kgf/cm²以下で濾過することが好ましい。ろ過流量は、5リットル/mm²・hrが好ましく、50リットル/mm²・hrがさらに好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過はセルロースアシレートを含む溶融物の粘度が10000P以下で濾過されるのが好ましく、更に好ましくは5000P以下が好ましく、1000P以下であることが更に好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知である材料を好ましく用いることができ、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。濾材はサーフェスタイプでもデブスタイプでも用いることができるが、デブスタイプの方が比較的目詰まりしにくく好ましく用いられる。このろ過によりクロスニコル状態で認識される大きさが50 μ mを超える異物は面積250mm²当たり実質上0個が達成でき、さらには5~50 μ mの異物が面

積250mm²当たり200個以下が達成でき、偏光板用保護膜の商品価値を著しくあげることができる。

このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物はセルロースアシレートに含まれる未酢化のセルロースがその原因の1つと考えられ、輝点異物の少ないセルロースアシレートを用いることと、溶融したセルロースアシレートを濾過することによって除去し、低減することができる。又、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースアシレートの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよく、通常10Pa・s~2000Pa・sの範囲に調整されることが好ましく、30Pa・s~1000Pa・sがより好ましく、40Pa・s~500Pa・sが更に好ましい。なお、この時の温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは-5~70℃であり、より好ましくは-5~55℃である。

ろ過に関しては、例えば特開2000-273199に記載のろ過工程に残留したセルロースアシレート溶液を原料として再利用するセルロースアシレートフィルムの製造方法、あるいは特開2000-256477による保留粒子径が8 μ m以下のろ過でセルロースアシレートをろ過して製膜する製造方法なども利用できる。また、特開平11-254594に記載の濾過セルロースアシレート溶液と、濾過精度の高いフィルタで濾過したセルロースアシレート溶液とを金属支持体の表面に同時流延法により塗布、乾燥後剥ぎ取って、フィルム内部に境界面のない高表面平滑性のセルロースアシレートフィルム積層体を製造する方法も挙げられる。

9. 流延、乾燥、延伸工程

本技術のセルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本技術のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。ハログン化銀写真感光材料や電子ディスプレイ

用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

(流延)

まず、調製したセルロースアシレート溶液(ドーブ)は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製される際に、ドーブはドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が5~40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、米国特許2367603号、米国特許2492078号、米国特許2492977号、米国特許2492978号、米国特許2607704号、米国特許2739069号、米国特許2739070号、英国特許640731号、英国特許736892号の各明細書、特公昭45-4554号、特公昭49-5614号、特開昭60-176834号、特開昭60-203430号、特開昭62-115035号の各公報に記載がある。ドーブは、表面温度が30℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられ、特に-10~20℃の金属支持体温度であることが好ましい。

さらに特開2000-301555に記載の樹脂溶液を流延ダイの先端から膜状に吐出させダイ先端の下方で移動する金属支持体上に流延する溶液製膜方法で、吐出速度が0.5~9.0m/分の範囲にある厚み精度の向上した膜を製造するための溶液製膜方法や、特開2000-301558にて流延ダイの先端から金属支持体上に膜状に吐出された樹脂溶液の金属支持体に接触する側の表面を、減圧チャンバにより減圧吸引する溶液製膜方法において、吐出速度が7~38m/分、該減圧チャンバの減圧度が-1~50mmHgで厚み精度向上した製膜方法も本報での流延に際して利用できる。また、特開平07-032391では温水循環してダイ本体の温度をドーブの常圧下沸点-7℃~-1℃に維持し、リップ部をドーブAの常圧下沸点+30℃に維持し、ドーブの常圧下沸点+30℃に維持したドーブBをドーブAから充填し最終的にリップから流延する方法、特開平03-193316では有機溶媒のポリマー溶液をダイから金属支持体上に流延し、その部分をダイ後方より減圧吸引する減圧チャンバの内壁温度を、吸引する有機溶媒の凝縮点以上に保つものであり、溶媒蒸気を減圧チャンバ内で凝縮させることなく、流延する方法が実施されており、本技術に適用できるものである。また、特開平05-086212では両端部に液を滴下して皮張り防止する流延製膜において、該溶剤が溶質に対する良溶剤に対して貧溶剤を30~90質量%含ませた流延方法が記載されており、特開昭62-037113では固形分が18~35質量%であり、非メチレンクロライド系溶媒が13~25質量%のドーブで、表面温度が10℃以下の金属支持体上に流延するセルロースアシレートの製法も挙げられ、本

技術に適用できる。

さらに、特開平02-276607ではサイドエッジ近傍の単位はバインダー当たり吐出量が中央の平均吐出量よりも小さくなるような形状を有する流延ダイ、特開昭55-014201におけるセルロースアシレートの非溶剤を7~30質量%とメチレンクロライドを用いたドーブをバンド表面に流延して、流延後3分以内に30~42℃になるように加熱し、かつ少なくとも15秒間該温度に保つ製法、特開平02-111511での金属支持体の露出している部分を金属支持体表面温度よりも低い露点の気体で満たす方法、また特開平02-208650ではダイスはバインダー方向両端部にセルローストリアセテートの可溶溶剤を流下させる製法などが開示されており、本技術でも応用できる。

本技術では得られたセルロースアシレート溶液を、金属支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適用できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭61-94724、特開昭61-94725号に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。

或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらの本技術のセルロースアシレート溶液は、他の機能層(例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など)を同時に流延することも実施しうる。

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液

の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に金属支持体上に押出すことができ、平面性も良好し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができた。

共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の1～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さである。ここで、3層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。

共流延の場合、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マツト剤等の添加物濃度が異なるセルロースアシレート溶液を共流延して、積層構造のセルロースアシレートフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層/コア層/スキン層といった構成のセルロースアシレートフィルムを作ることが出来る。例えば、マツト剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることが出来る。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤及び/又は紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層のTgが異なっていることも良く、スキン層のTgよりコア層のTgが低いことが好ましい。又、流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっていることも良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

さらに詳細に本技術に有用な流延方法について記すと、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセテート溶液を流延製膜する種々の方法（例えば特開昭61-94724号、特開昭61-148013号、特開平4-85011号、特開平4-286611号、特開平5-185443号、特開平5-185445号、特開平6-278149号、特開平8-207210号公報などに記載の方法）を好ましく用いることが出来、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記

載の内容と同様の効果が得られる。

本技術のセルロースアシレートフィルムを製造するのに使用されるエンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本技術のセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、金属支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤアンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液してもよい。

流延に用いられるセルロースアシレート溶液の温度は、-10～55℃が好ましくより好ましくは25～50℃である。その場合、工程のすべてが同一でもよく、あるいは工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

（金属支持体）

本技術のセルロースアシレートフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には金属支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10℃低い温度に設定することが好ましい。

尚、流延ドープを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

（乾燥）

本技術のセルロースアシレートフィルムの乾燥工程における乾燥温度は40～250℃、特に70～180℃が好ましい。さらに残留溶媒を除去するために、50～160℃で乾燥され、その場合逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶媒を蒸発させることが好ましく用いられている。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。使用する溶媒によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて適宜選べばよい。最終仕上がりフィルムの残留溶媒量は2質量%以下、更に0.4質量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

特開平07-108547では、固形分15～35質量%のドープの乾燥において、フィルム中の揮発分%をX、フィルム表面温度（℃）をYとしてフィルムを乾燥させるTACの製造方法について、 $20 \leq X \leq 60$ の時 $Y > -0.5X + 70$ 、 $0 \leq X \leq 20$ のとき $Y > -6X$

+180が記載されており、セルロースアシレートの製造速度を早め、引裂強度等の力学的強度及び加工適性を向上することが、また特開平07-112446ではセルロースアシレート中の揮発分をX%、フィルム表面温度をY℃、XとYが以下の偏光板用保護膜の製造方法に関し、 $0 < X < 20$ のとき $Y > -6X + 1802$ 、 $0 \leq X \leq 60$ のとき $Y > -0.5X + 70$ であり、複屈折が極めて小さく、偏光板の偏光度を向上することが記載されており、これらの技術も本技術の範囲で適応できる。特開昭61-100421ではセルロースアシレート金属支持体温度を、ドープ温度のゲル化温度以上でその最高温度が、30℃-発泡温度以下の温度とし、剥き取り部の温度で剥き取るセルロースアシレート製法が、また特開平08-118378では-20℃～+23℃の引裂強度の温度に対する傾きが0.3以下、膜厚115～135・のセルローストリアセテートフィルムについて、15～35質量%ドープを乾燥風温度T、乾燥後引裂強度Wで、Tに対するWの変曲点温度T₀に対して $T_0 - 15 < T < T_0$ 乾燥風温度で乾燥する技術が開示されており、低温下で破壊を起こしにくいセルロースアシレートフィルムを得る事ができ、本技術でも適応できる。

また、特開昭61-110520ではドープが流延されているバンド部分のみを覆うように断面コ字状の覆風板を設け、無端バンドからなる金属支持体にセルロースアセテートのドープを流延し、遮風板に熱風を送り溶剤を揮発させ製膜する方法で発泡なく高速製造を可能としている。特開平02-131174では50～150℃、風速3～30m/sで指触乾燥させ、加熱ローラーで残留溶剤を蒸発させる乾燥方法が、また特開平04-286611では最終工程に入る直前の残留溶剤を10質量%以下とし、最終乾燥工程において表面温度をガラス転移温度+40℃の範囲に維持し、かつ表面温度を最終工程前の温度より15℃以上低いセルロースアシレートの製法が、特開平05-185443ではセルロースアシレートドープを20℃以下に冷却した金属支持体に流延し、冷却固化、剥離して乾燥する際には、溶剤が40質量%以上の場合においてフィルム端部より30cm以上の内側までの表面温度が20℃以下に冷却することで、搬送ローラ上の異物成長防止ローラ洗浄作業の回数減を図ったセルローストリアセテートフィルムの溶液製膜方法が開示されており、これらの技術と本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムについて適応できる。

また、特開2000-002809では塗布液層表面に熱風を高温から低温へと変化させ吹き付けることにより、塗布液層の乾燥工程における表面温度を30～60℃に維持させて行う配向膜形成材料層を有する長尺可撓性シートを製造方法が開示され、配向欠陥ない液晶パネル、光学補償シート用配向膜層を有する可撓性シートを連続工程で容易に製造できるとしており、特開平04-001009では表面温度と揮発分量式を規定して引裂、耐折に優れ平面性良いセルロースアシレートを、特開昭62-046626ではセルロースアシレートを剥離後、フィルムが延伸されない程度の力で側縁部を幅方向に牽引しつつ搬送するセルロースアシレートフ

ィルムの乾燥法により面状改良について、また特開平04-286611では第1、第2乾燥室及び最終乾燥室において、膜の残留溶媒が10%以下、かつ膜の表面温度を最終乾燥室より15℃以上低くし、最終乾燥室において膜の表面温度をTgからTg+40℃の範囲に維持しつつロールに巻回して膜を搬送する方法によるスジバリ防止が図られている。これらの技術も本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムに適応できる。

特開平11-235728には、ウェブ剥離後乾燥工程の任意位置でウェブ幅長をAとし、その位置から残留溶媒率を10%低減させた位置の幅長B、それらの間での収縮率S_aを $S_a = \{(A-B)/A\} \times 100$ とした時、 $S_a \leq 5$ として乾燥搬送のセルロースアシレート製法に関し、高温処理でウェブの幅方向収縮大に対するロットばらつき対策である。また、特開平11-090942では金属支持体から剥離後巻き取るまでの間の乾燥搬送工程で、端部に発生するカール部分を抑制して搬送するセルロースアシレートの製法に関し、ウェブの両端カールによる折れ改良がなされている。特開平11-048271では、剥離され溶媒含有率が50～12質量%時点で、幅延伸装置で延伸・乾燥し、また溶媒含有率が10以下の時点で加圧装置によってウェブの両面から0.2～1.0KPaの圧力を付与することによって解決され、50質量%以上で幅延伸装置で幅保持高温乾燥で、急激収縮切斷、ムラや引っ張りによるフィルムの平面性劣化を防止している。また、特開昭64-055214では裏面に乾燥風を与え、乾燥開始が流延開始から15秒以内、乾燥風の方向が金属支持体進行方向前方に斜め向きで、金属支持体表面がなす角度が40～80度、乾燥風静圧が5mmHg以上、乾燥風出口と金属支持体表面との間隔が5～50mmのセルロースアシレートの製造方法が開示されており、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムに適用できる。

また、特開平11-077718ではテンターで幅保持しながらウェブを乾燥させる際に、乾燥ガス吹き出し方法、吹き出し角度、風速分布、風速、風量、温度差、風量差、上下吹き出し風量比、高比熱乾燥ガスの使用等を適度にコントロールすることで、溶液流延法による速度を上げたり、ウェブ幅を広げたりする時の平面性等の品質低下防止を確保するものである。特開平11-255387では、乾燥後の巻取張力と巻径で巻取工程の平面性矯正する方法に関し、巻取後保管中にも平面性を保持できる技術である。特開2000-239403では剥離時の残留溶媒率Xが $15 \leq X \leq 120$ で、ウェブを金属支持体から剥離した後乾燥製膜したセルロースアシレートフィルムの製造方法に関するものであり、薄膜で光学的等方性な平面性良好であるセルロースアシレートについての乾燥方法である。特開平11-216732ではTACドープをダイから流延部の金属支持体上に流延する際、該金属支持体温度が該ドープに使用する主溶媒の沸点より0.5～55℃低く、かつ流延ドロ-比が1.0以上3.0以下であるセルロースアシレートフィルムの製法であり、ダイ流延のドープ膜に縦スジ、ダイスジ、発泡性、皮膜の発生、密着性低下、剥離性の

改良を意図した技術である。特開平10-006351では流延後剥離までの間に、支持体温度が10~30℃の状態を経由する溶液流延法によるTACの製法であり、液晶表示用部材として寸法安定性に優れたセルロースアシレート技術の開示である。これらの技術も本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムに適用される。

さらにまた、特開平11-123732には溶媒含有率が300質量%以上を有するドープを、流延部の金属支持体上で或いは剥離後の乾燥部の乾燥領域で、該溶媒含有率を1分あたり300質量%以下の速度で減少させるセルロースアシレートの製法であり、高速流延での急乾時の平面性、塗布性や機械的性質の低下防止がなされる。特開平11-138568では複数の冷却ロールを有する流延装置を用いて、ウェブが該冷却工程の直ぐ前にある乾燥工程の最終温度を経た後に、該ウェブを該冷却ロールを巻き回しながら搬送しつつ冷却するセルロースアシレートの製法に関し、高温乾燥時の縦シワあるいは縦ツレのない平面性に優れたセルロースアシレートを得ることができる。また特開2000-176950では2以上のドライローラーと、多数のフリーローラーからなる乾燥工程内で、セルロースアシレート残留溶媒が20質量%以下、表面温度が80℃以上、ウェブドロー比が1~1.05、乾燥始点のドライローラー搬送張力が10kgf/m以上であり、フリーロールとの総接触時間を10秒以上とするセルロースアシレートの搬送に関し、縦しわ、横しわのない良好な面状のセルロースアシレートを開示している。これらの技術についても本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムに適用できるものである。

(剥離)

金属支持体から剥離後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってフィルムは巾方向に収縮しようとする。高温で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮は可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法(テンター方式)が好ましい。

又特開平4-085011におけるセルロースアシレートドープを20℃以下に冷却した金属支持体に流延し、冷却固化、剥離して乾燥する際に、溶剤が40質量%以上の場合に搬送ローラーの表面材質が20℃において表面エネルギーが80mN/m以下である製法、さらに特開平11-090946のドープを金属支持体上に流延しフィルム形成する工程において、フィルム中の溶媒が60質量%以下含有するフィルムを金属支持体から剥ぎ取る工程、そして剥ぎ取ったフィルムを120~135℃の温度で4分以上熱処理する製造方法も本技術では応用できる。

セルロースアシレートフィルムを製造する速度はベルトの長さ、乾燥方法、ドープ溶媒組成等によっても変化するが、該フィルム(有機溶剤を含有し、ウェブとも称する)をベルトから剥離する時点での残留溶媒の量によって殆ど決まってしまう。つまり、ドープ膜の厚み方向

でのベルト表面付近での溶媒濃度が高すぎる場合には、剥離した時、ベルトにドープが残ってしまい、次の流延に支障を来すため、剥離残りは絶対あってはならないし、更に剥離する力に耐えるだけのウェブ強度が必要であるからである。剥離時点での残留溶媒量は、ベルトやドラム上での乾燥方法によっても異なり、ドープ表面から風を当てて乾燥する方法よりは、ベルト或いはドラム裏面から伝熱する方法が効果的に残留溶媒量を低減することが出来るのである。

(延伸)

更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、本技術では、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、特開平11-48271号などに記載されている。これは、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を高い値とするためには、製造したフィルムが延伸される。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。フィルムの中をテンターで保持しながら搬送して、テンターの中を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること(好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸)もできる。フィルムの延伸倍率(元の長さに対する延伸による増加分の比率)は、0.5~300%であることが好ましく、さらには1~200%の延伸が好ましく、特に1~100%の延伸が好ましい。次に、本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートフィルムの延伸は位相差板用途への応用が特に好ましい。位相差板は溶剤キャスト法による製膜工程および製膜したフィルムを延伸する工程を逐次、もしくは連続して行うことで製造することが好ましく、延伸倍率は1.2倍以上1.8倍以下であることが好ましい。また、延伸は1段で行っても良く、多段で行っても良い。多段で行なう場合は各延伸倍率の積がこの範囲にはいるようにすれば良い。

延伸速度は5%/分~1000%/分であることが好ましく、さらに10%/分~500%/分であることが好ましい。延伸温度は30℃~160℃でおこなうことが好ましく、更には70℃~150℃が好ましい。特に85~150℃が好ましい。延伸はヒートロールあるいは/および放射熱源(IRヒーター等)、温風により行うことが好ましい。また、温度の均一性を高めるために恒温槽を設けてもよい。ロール延伸で一軸延伸を行う場合、ロール間距離(L)と該位相差板のフィルム幅(W)の比であるL/Wが、2.0乃至5.0であることが好ましい。

延伸前に予熱工程を設けることが好ましい。延伸後に熱処理を行ってもよい。熱処理温度はセルロースアセテートフィルムのガラス転移温度より20℃低い値から10℃高い温度で行うことが好ましく、熱処理時間は1秒間乃至3分間であることが好ましい。また、加熱方法は

ゾーン加熱であっても、赤外線ヒータを用いた部分加熱であっても良い。工程の途中または最後にフィルムの両端をスリットしても良い。これらのスリット屑は回収し原料として再利用することが好ましい。

これら流延から乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。乾燥のために遠赤外線や特開平8-134336、8-259706、8-325388に記載されているように、マイクロ波を用いて乾燥する事も出来る。本技術のセルロースアシレートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

巻き取りテンションは0.01~5kgf/mm²であり、より好ましくは0.05~2kgf/mm²である。また、各工程で使用される搬送用ローラーの表面形状は平滑/梨地/溝つきあるいは特許登録番号2683122~2683124号に記載されているものを利用できる。

本技術の出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5から500μmの範囲であり、更に20~300μmの範囲が好ましく、特に30~150μmの範囲が最も好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。

以上のようにして得られたセルロースアシレートフィルムの幅は0.5~3mが好ましく、より好ましくは0.6~2.5m、さらに好ましくは0.8~2.2mである。長さは1ロールあたり100~1000mで巻き取るのが好ましく、より好ましくは500~7000mであり、さらに好ましくは1000~6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、幅は3mm~50mm、より好ましくは5mm~30mm、高さは0.5~500μmであり、より好ましくは1~200μmである。これは片押しであっても両押しであっても良い。

10. 表面処理

セルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層（例えば、下塗層およびバック層）との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火災処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、10⁻³~20Torrの低圧ガス下でおこる、いわゆる低温プラズマのことである。更にまた、大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。

本技術のセルロースアシレートフィルムの表面処理に用いられるプラズマ処理について説明する。具体的には、真空グロー放電、大気圧グロー放電等によるものがあり、

その他の方法としてフレームプラズマ処理等の方法があげられる。これらは、例えば特開平6-123062号、特開平11-293011号、同11-5857号等に記載された方法を用いることができる。

これらのプラズマ処理によれば、プラズマ中にいたセルロースアシレートフィルムの表面を処理することで、これに強い親水性を与える事が出来、グロー放電によるプラズマ発生装置中においては相対する電極の間にこれらの親水性を付与しようとするフィルムを置き、この装置中にプラズマ励起性気体を導入し、電極間に高周波電圧を印加する事により、該気体をプラズマ励起させ電極間にグロー放電を行わせることにより表面処理が行える。中でも大気圧グロー放電によるものが好ましく用いられる。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。

これらのガスとしては、アルゴン、ネオン等の不活性ガスに、カルボキシル基や水酸基、カルボニル基等の極性官能基をプラスチックフィルムの表面に付与できる反応性ガスを加えたものが励起性気体として用いられる。反応性ガスとしては水素、酸素、窒素の他、水蒸気やアンモニア等のガスの他、低級炭化水素、ケトン等の低沸点の有機化合物等も必要に応じて用いることができるが、取り扱い上は、水素、酸素、二酸化炭素、窒素、水蒸気等のガスが好ましい。水蒸気を用いる場合は、他のガスを水に通しバブリングしたガスを用いることができる。或いは水蒸気を混合してもよい。

印加する高周波電圧の周波数としては、1kHz以上100kHz以下が好ましく用いられ、より好ましくは1kHz以上10kHz以下である。これらのグロー放電によるプラズマ処理には真空下でこれを行う方法と、大気圧下でこれを行う方法がある。グロー放電による真空プラズマ放電処理においては、有効に放電を起こさせるために、その雰囲気を0.005~20torrの範囲に保つ様に上記反応性ガスを導入する必要がある。処理速度を上げるにはなるべく高圧側で高出力条件を採用することが好ましいが、電界強度を上げすぎるとセルロースアシレートフィルムにダメージを与える場合がある。大気圧近傍でプラズマ放電を行う大気圧グロー放電による場合には、安定に放電を起こさせるためにヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが必要であり、上記プラズマ励起性ガスのうち60%以上が不活性ガスである様にしないと安定な放電が発生しない。しかしながら余り不活性ガスが多く、反応性ガスの割合が少ないと処理速度が低下する。電界強度を上げすぎてもやはり基材にダメージを与えることがある。又、大気圧近傍でプラズマ処理を行う場合でも、パルス化された電解でプラズマを発生させる場合には、上記不活性ガスは必ずしも必要でなく、反応ガス濃度を上げることが出来、反応速度を大きくする事が出来る。

その他グロー放電処理は、米国特許第3,462,335号、米国特許第3,761,299号、米国特許第4,072,769号及び英国特許第891,469号明細書に記載されている。放電雰囲気ガス組成を放電開始後にポリエステル支持体自身が放電処理を受けるこ

とにより容器内に発生する気体種のものにした特開昭59-556430号も用いられる。また真空グロー放電処理する際に、セルロースアシレートフィルムの表面温度を80℃以上180℃以下にして放電処理を行う特公昭60-16614号、も応用できる。グロー放電処理時の真空度は0.5~3000Paが好ましく、より好ましくは2~300Paである。また、電圧は500~5000Vの間が好ましく、より好ましくは500~3000Vである。使用する放電周波数は、直流から数千MHz、より好ましくは50Hz~20MHz、さらに好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV・A・分/m²~5KV・A・分/m²が好ましく、より好ましくは0.15KV・A・分/m²~1KV・A・分/m²である。

次に紫外線照射法も本技術では好ましく用いられ、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の処理方法によって行われるのが好ましい。水銀灯は石英管からなる高圧水銀灯で、紫外線の波長が180~380nmの間であるものが好ましい。紫外線照射の方法については、光源はセルロースアシレートフィルムの表面温度が150℃前後にまで上昇することが支持体性能上問題なければ、主波長が365nmの高圧水銀灯ランプを使用することができる。低温処理が必要とされる場合には主波長が254nmの低圧水銀灯が好ましい。またオゾンレスタイプの高圧水銀ランプ、及び低圧水銀ランプを使用する事も可能である。処理光量に関しては処理光量が多いほどセルロースアシレートフィルムと被接着層との接着力は向上するが、光量の増加に伴い該フィルムが着色し、また脆くなるという問題が発生する。従って、365nmを主波長とする高圧水銀ランプで、照射光量20~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは50~2000(mJ/cm²)である。254nmを主波長とする低圧水銀ランプの場合には、照射光量100~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは300~1500(mJ/cm²)である。

次にセルロースアシレートフィルムの表面処理としてコロナ放電処理も好ましく用いられ、特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号、特開昭52-42114号記載等の処理方法によって行うことができる。コロナ放電処理装置は、Pillar社製ソリッドステートコロナ処理機、LEPIL型表面処理機、VETAPHON型処理機等を用いることができる。処理は空気中での常圧にて行うことができる。処理時の放電周波数は、5~40KV、より好ましくは10~30KVであり、波形は交流正弦波が好ましい。電極と誘電体ロールのギャップ透明ランスは0.1~10mm、より好ましくは1.0~2.0mmである。放電は、放電帯域に設けられた誘電サポートローラーの上方で処理し、処理量は、0.3~0.4KV・A・分/m²、より好ましくは0.34~0.38KV・A・分/m²である。

次に火炎処理について記述すると、用いるガスは天然ガス、液化プロパンガス、都市ガスのいずれでもかまわないが、空気との混合比が重要である。なぜなら、火炎処

理による表面処理の効果は活性な酸素を含むプラズマによってもたらされると考えられるからであり、火炎の重要な性質であるプラズマの活性(温度)と酸素がどれだけ多くあるかがポイントである。このふたつを決めているのはガス/酸素比であり、過不足なく反応する場合にエネルギー密度が最も高くなりプラズマの活性が高くなる。具体的には、天然ガス/空気の好ましい混合比は容積比で1/6~1/10、好ましくは1/7~1/9である。また、液化プロパンガス/空気の混合比は1/14~1/22、好ましくは1/16~1/19、都市ガス/空気の混合比は1/2~1/8、好ましくは1/3~1/7である。また、火炎処理量は1~50Kcal/m²、より好ましくは3~20Kcal/m²の範囲で行うとよい。またバーナーの内炎の先端とフィルムの距離は3~7cm、より好ましくは4~6cmにする。バーナーのノズル形状は、フリンバーナー社(米国)のリボン式、ワイズ社(米国)の多穴式、エアロジェン(英国)のリボン式、春日電機(日本)の千鳥型多穴式、小池酸素(日本)の千鳥型多穴式が好ましい。火炎処理にフィルムを支えるバックアップロールは中空型ロールであり、冷却水を通して水冷し、常に20~50℃の一定温度で処理するのがよい。

また、セルロースアシレートフィルムの表面処理として好ましく用いられるアルカリ酸化処理を具体的に説明する。セルロースアシレートフィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N~3.0Nであることが好ましく、0.5N~2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。次に一般には水洗され、しかる後に酸性水溶液を通過させた後に、水洗して表面処理したセルロースアシレートフィルムを得る。この時、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は0.01N~3.0Nであることが好ましく、0.05N~2.0Nであることがさらに好ましい。本技術のセルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアシレートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。これらの溶液は水のみでもよいが、水可溶性有機溶剤(メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなど)を混合して用いてもよい。

(セルロースアシレートフィルムの中和工程)
特開2001-26601号記載によるとる過性のよいセルロースアシレート溶液を得ることができ、本技術においても好ましく実施できる。すなわち、アセチル化反応が終了した後、中和工程において中和処理は、セルロースアセテート溶液中の不溶成分を減少させ、濾過性を高めるため、中和処理中の反応系の水濃度を0.1重量%以上18重量%未満、好ましくは0.4~12重量%、より好ましくは0.4~8重量%、さらに好ましくは0.4~5重量%になるように調整する。また、同様の目的

で、中和処理を開始してから未反応の無水酢酸が分解した後に、水濃度が好ましくは0.1重量%以上以上18重量%未満、より好ましくは0.4~12重量%、さらに好ましくは0.4~8重量%、特に好ましくは0.4~5重量%になるように調整することが好ましい。中和処理は、中和剤を水溶液や水懸濁液として加える方法、あるいは最初に反応系中に水を加えた後、中和剤を粉末状または水溶液又は水懸濁液として加える方法を適用できるが、作業性の点から水溶液法が好ましい。水溶液法の場合は中和剤の濃度は好ましくは10~45重量%、より好ましくは10~25重量%である。中和剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩等から選択できるが、カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属塩が好ましい。

なお、中和処理法として粉末状中和剤を添加する場合は、水溶液又は水懸濁液を加えた時点が中和処理の開始となる。中和処理は35~80℃、好ましくは45~75℃で行うことが望ましい。

これらの方法で得られた固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができ、接触角法を用いることが好ましく、水の接触角が5~90°、更には5~70°が好ましい。

11. 下塗り・バック素材

フィルムと乳剤層との接着を達成するために、表面活性化処理をしたのち、直接セルロースアシレートフィルム上に機能層を塗布して接着力を得る方法と、一旦何がしかの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗り層(接着層)を設けこの上に機能層を塗布する方法とがある。

下塗り層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として支持体によく隣接する層(以下、下塗り第1層と略す)を設け、その上に第2層として機能層とよく接着する下塗り第2層を塗布する所謂重層法がある。

単層法においては、セルロースアシレートフィルムを膨張させ、下塗り層素材と界面混合させることによって良好な接着性を達成している場合が多い。本技術に使用する下塗りポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースアシレート、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースアシレートとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。

重層法における下塗り第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量

体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、等のオリゴマーもしくはポリマーなどがある。(これらについては E.H.Immergut, 'Polymer Handbook' IV187-231, Interscience Pub. New York 1966などに詳しい)

また本技術のセルロースアシレートフィルムには好ましい態様としては、偏光子と接着するための親水性バインダー層が設けられることである。例えば、-COOM基含有の酢酸ビニルマレイン酸共重合体化合物、又は親水性セルロース誘導体(例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等)、ポリビニールアルコール誘導体(例えば酢酸ビニル-ビニールアルコール共重合体、ポリビニールアセタール、ポリビニールホルマール、ポリビニールベンザール等)天然高分子化合物(例えばゼラチン、カゼインアラビアゴム等)、親水基含有ポリエステル誘導体(例えばスルホン基含有ポリエステル共重合体)が挙げられる。

本技術セルロースアシレートフィルムに場合により施される下塗り層には、機能層の透明性などを実質的に損なわない程度に無機または、有機の微粒子をマト剤として含有させることができる。無機の微粒子のマト剤としては二酸化ケイ素(SiO_2)、二酸化チタン(TiO_2)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マト剤としては、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、米国特許第4,142,894号に記載されている処理液可溶性のもの、米国特許第4,396,706号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これらの微粒子マト剤の平均粒径は0.01~10 μm のものが好ましい。より好ましくは、0.05~5 μm である。また、その含有量は0.5~600 mg/m^2 が好ましく、更に好ましくは、1~400 mg/m^2 である。

下塗り液は、一般に良く知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、或いは、米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。

12. 機能層

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムは、その用途として光学用途と写真感光材料に適用される。特に光学用途が液晶表示装置であることが好ましく、液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成であることがさらに好ましい。これらの液晶表示装置としては、TN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、VAおよびHANが好ましく、詳細は後述する。その際に前述の光学用途に本技術の非塩素系有機溶媒を

用いて作製されたセルロースアシレートフィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層（透明ハードコート層）、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。本技術のこれらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マッ

（界面活性剤）

まず界面活性剤はその使用目的によって、分散剤、塗布剤、濡れ剤、帯電防止剤などに分類されるが、以下に述べる界面活性剤を適宜使用することで、それらの目的は達成できる。本技術で使用される界面活性剤は、ノニオン性、イオン性（アニオン、カチオン、ベタイン）いずれも使用できる。さらにフッ素系界面活性剤も有機溶媒中での塗布剤や、帯電防止剤として好ましく用いられる。使用される層としてはセルロースアシレート溶液中でもよいし、その他の機能層のいずれでもよい。光学用途で利用される場合は、機能層の例としては下塗り層、中間層、配向制御層、屈折率制御層、保護層、防汚層、粘着層、バック下塗り層、バック層などである。その使用量は目的を達成するために必要な量であれば特に限定されないが、一般には添加する層の質量に対して、0.0001～5質量%が好ましく、更には0.0005～2質量%が好ましい。その場合の塗設量は、1m²当り0.02～1000mgが好ましく、0.05～200mgが好ましい。

好ましいノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

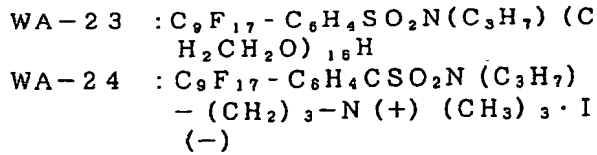
アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、α-スルフォン化脂肪酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンステレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などである。

カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ビリジウム塩などを挙げることができ、第一～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアル

キルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルビリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることが出来る。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。

これらの界面活性剤は、界面活性剤の応用（幸書房、刈米孝夫著、昭和55年9月1日発行）に記載されている。本技術においては、好ましい界面活性剤はその使用量において特に限定されず、目的とする界面活性特性が得られる量であればよい。以下に界面活性剤の具体例を記すが、これらに限定されるものではない（ここで、-C₆H₄-はフェニレン基を表わす）。

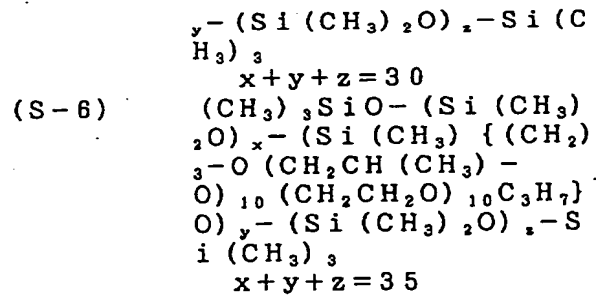
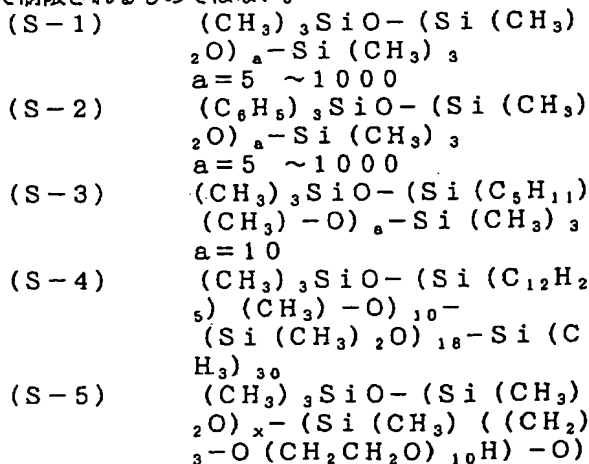
- WA-1 : C₁₂H₂₅ (OCH₂CH₂)₁₀OH
- WA-2 : C₉H₁₉-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₁₂OH
- WA-3 : ポリ(重合度20)オキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル
- WA-4 : ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ
- WA-5 : トリ(イソプロピル)ナフタレンスルホン酸ソーダ
- WA-6 : ドデシル硫酸ソーダ
- WA-7 : α-スルファコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル ナトリウム塩
- WA-8 : セチルトリメチルアンモニウム クロライド
- WA-9 : C₁₁H₂₃CONHCH₂CH₂N⁽⁺⁾(C₆H₅)₂-CH₂COO⁽⁻⁾
- WA-10 : C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₁₆H
- WA-11 : C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)CH₂COOK
- WA-12 : C₇F₁₅COONH₄
- WA-13 : C₈F₁₇SO₃K
- WA-14 : C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄SO₃Na
- WA-15 : C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)-(CH₂)₃-N⁽⁺⁾(CH₃)₃I⁽⁻⁾
- WA-16 : C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)CH₂CH₂CH₂N⁽⁺⁾(CH₃)₂-CH₂COO⁽⁻⁾
- WA-17 : C₈F₁₇CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₁₆H
- WA-18 : C₈F₁₇CH₂CH₂O(CH₂)₃-N⁽⁺⁾(CH₃)₃I⁽⁻⁾
- WA-19 : H(CF₂)₈CH₂CH₂OCOCH₂CH₂H(SO₃Na)COOCH₂CH₂CH₂CH₂(CF₂)₈H
- WA-20 : H(CF₂)₈CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₁₆H
- WA-21 : H(CF₂)₈CH₂CH₂O(CH₂)₃-N⁽⁺⁾(CH₃)₃I⁽⁻⁾
- WA-22 : H(CF₂)₈CH₂CH₂OCOCH₂CH₂H(SO₃K)COOCH₂CH₂CH₂CH₂C₈F₁₇



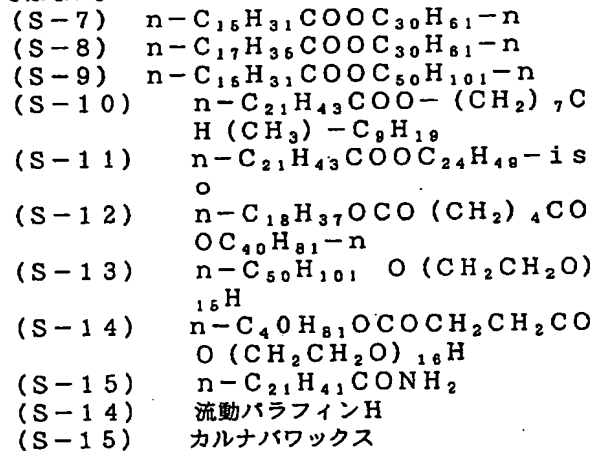
(滑り剤)

また、セルロースアシレートフィルムの上のいずれかの層に滑り剤を含有させてもよく、その場合は特に最外層が好ましい。用いられる滑り剤としては、例えば、特公昭53-292号公報に開示されているようなポリオルガノシロキサン、米国特許第4、275、146号明細書に開示されているような高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号公報、英国特許第927、446号明細書或いは特開昭55-126238号及び特開昭58-90633号公報に開示されているような高級脂肪酸エステル(炭素数10~24の脂肪酸と炭素数10~24のアルコールのエステル)、そして、米国特許第3、933、516号明細書に開示されているような高級脂肪酸金属塩、また、特開昭58-50534に開示されているような、直鎖高級脂肪酸と直鎖高級アルコールのエステル、世界公開90108115、8に開示されているような分岐アルキル基を含む高級脂肪酸-高級アルコールエステル等が知られている。

このうちポリオルガノシロキサンとしては、一般的に知られている、ポリジメチルシロキサンポリジエチルシロキサン等のポリアルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリアリールシロキサンのほかに、特公昭53-292、特公昭55-49294、特開昭60-140341等に示されるような、C5 以上のアルキル基を持つオルガノポリシロキサン、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するアルキルポリシロキサン、側鎖にアルコキシ、ヒドロキシ、水素、カルボキシ、アミノ、メルカプト基を有するようなオルガノポリシロキサン等の変性ポリシロキサンを用いることもできるし、シロキサンユニットを有するブロックポリマーや、特開昭60-19124このような化合物の具体例を次に示すが、これらによって制限されるものではない。



また、高級脂肪酸及びその誘導体、高級アルコール及びその誘導体としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸の多価アルコールエステル等、また、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸アルコールのモノアルキルフォスファイト、ジアルキルフォスファイト、トリアルキルフォスファイト、モノアルキルフォスフェート、ジアルキルフォスフェート、トリアルキルフォスフェート、高級脂肪酸のアルキルスルホン酸、そのアミド化合物またはその塩等を用いることができる。このような化合物の具体例を次に示すが、本技術はこれらによって制限されるものではない。



このような滑り剤を用いることにより、引っかかり強度にすぐれ、下塗面でののはじき等の発生のない優れたフィルムが得られる。用いる滑り剤の使用量は特に限定されないが、その含有量は0.0005から2g/m²が好ましく、より好ましくは0.001~1g/m²、特に好ましくは0.002~0.5g/m²である。本技術の滑り剤の添加層としては、特にこれに限定されるものではないが、バック面の最外層に含有させることが好ましい。上記の滑り剤を含む表面層は、これを適当な有機溶剤に溶解した塗布液を、支持体、またはバック層にその他の層を付与した支持体上に塗布し、乾燥することにより形成できる。また、滑り剤は、塗布液中に分散物の形で添加することもできる。使用される溶剤としては、水、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、エステル類(酢酸、蟻酸、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸などのメチル、エチル、プロピル、ブチルエステルなど)、芳香族炭化

水素系（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、アミド系（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドンなど）、が好ましい。

上記滑り剤の塗設にあたっては、皮膜形成能のあるバインダーと共に用いることもできる。このようなポリマーとしては、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応性樹脂、およびこれらの混合物、ゼラチンなどの親水性バインダーを使用することができる。滑り性能は静摩擦係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、接触する相手材質との静摩擦係数を小さいことが好ましく、傷などの防止にも役立つ。その際の相手材質との静摩擦係数も0.3以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、フィルムや光学フィルムの表裏の静摩擦係数も小さくするほうが好ましい場合が多々有り、その間の静摩擦係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、動摩擦係数も0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.15以下が好ましい。また、接触する相手材質との動摩擦係数も0.3以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.15以下が好ましい。また、フィルムや光学フィルムの表裏の動摩擦係数も小さくするほうが好ましい場合が多々有り、その間の動摩擦係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。

（マット剤）

本技術のセルロースアシレートフィルムの機能層において、フィルムの易滑性や高湿度下での耐接着性の改良のためにマット剤を使用することが好ましい。その場合、表面の突起物の平均高さが0.005~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.01~5 μ mである。又、その突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズとなり問題である。好ましい突起物は突起物の平均高さを有する範囲であれば、例えば球形、不定形マット剤で突起物を形成する場合はその含有量が0.5~600mg/m²であり、より好ましいのは1~400mg/m²である。この時、使用されるマット剤としては、既述のセルロースアシレートフィルム中に添加される微粒子も利用でき、その組成において特に限定されず、無機物でも有機物でもよく2種類以上の混合物でもよい。

マット剤の無機化合物、有機化合物は、例えば、硫酸バリウム、マンガコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウムなどの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタンスラッグと硫酸により生成する二酸化チタン（ルチル型やアナターズ型）等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20 μ m以上の無機物から粉碎した後、分級（振動ろ過、風力分級など）することによっても得られる。その他、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、アクリルステレン系樹脂、シリ

コン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系粉末、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、或いはポリ弗化エチレン系樹脂、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。又、同様な材質でより粒径の大きな0.1~10 μ mの粒子及び/又は前記の微粒子を添加して防眩層とすることもできる。0.5~20質量%の微粒子を添加することが好ましい。これらの微粒子としては、好ましくはシリカなどの二酸化ケイ素、例えば富士シリシア化学（株）製のサイリシアや日本シリカ（株）製のNipsil Eなどがある。

本技術のこれらの微粒子は、表面に炭素数2~20のアルキル基又はアリアル基を有する微粒子を用いることも好ましい。アルキル基は炭素数4~12のものがより好ましく、炭素数6~10のものが更に好ましい。炭素数が小さい程、分散性に優れ、炭素数が大きい程、ドーブと混合した時の再凝集が少ない。

本技術に使用される表面に炭素数2~20のアルキル基を有する微粒子やアリアル基を有する微粒子の材料のうち、無機化合物の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。二酸化ケイ素、二酸化チタン及び酸化ジルコニウムが好ましく、中でもケイ素原子を含有する化合物、特に二酸化ケイ素が好ましい。二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジル130、アエロジル200、アエロジル300（以上日本アエロジル（株）製）などの商品名で市販されている。また表面がシリコーンオイルで修飾された二酸化ケイ素微粒子、球状単分散二酸化ケイ素の微粒子も好ましく用いられる。表面に炭素数2~20のアルキル基を有する無機化合物の微粒子は、例えば、前記、二酸化ケイ素の微粒子をオクチルシランで処理することにより得ることができる。また、表面にオクチル基を有するアエロジルR805（日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

表面にフェニル基を有する無機化合物の微粒子は、例えば、前記、二酸化ケイ素の微粒子をトリクロロフェニルシランで処理することにより得ることができる。

上記表面に炭素数2~20のアルキル基を有する微粒子やフェニル基を有する微粒子の材料のうち、ポリマーの例として、シリコン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができ、特にポリメチルメタクリレートが好ましい。前述の様に、ケイ素を含有する化合物であることが好ましいが、特に二酸化ケイ素又は三次元の網状構造を有するシリコン樹脂であることが好ましく、二酸化ケイ素が最も好ましい。

これらの微粒子はセルロースアシレートに対して0.005~0.3重量%で使用されることが好ましく、更には0.01~0.1重量%である。これらにより、本技術に係る微粒子を用いることにより、含有される粒径10 μ m以上の凝集粒子が10個/m²以下の、極めて微粒

子の分散性に優れたセルロースアシレートフィルムを得ることができる。これらは、特開2001-2788に記載されている。

(帯電防止剤)

本技術の光学フィルム、或いは偏光板保護フィルムとして使用して偏光板には帯電防止加工、透明ハードコート加工、防眩加工、反射防止加工、易接着加工等を施すことが出来る。或いは配向膜を形成して液晶層を設け、光学補償機能を付与することもできる。これらの詳細は特開2000-352620に記載の技術を応用でき、以下に記載する。

帯電防止加工とは、樹脂フィルムの取扱の際に、この樹脂フィルムが帯電するのを防ぐ機能を付与するものであり、具体的には、イオン導電性物質や導電性微粒子を含有する層を設けることによって行う。ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例としてはイオン性高分子化合物を挙げることができる。

イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、特公昭49-23827号、特公昭47-28937号に見られるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、特公昭57-18175号、特公昭57-18176号、特公昭57-56059号などに見られるような、主鎖中に解離基を持つアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、特公昭57-15376号、特公昭53-45231号、特公昭55-145783号、特公昭55-65950号、特公昭55-67746号、特公昭57-11342号、特公昭57-19735号、特公昭58-56858号、特開昭61-27853号、特公昭62-9346号に見られるような、側鎖中にカチオン性解離基を持つカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。

これらのうち、好ましいのは導電性物質が微粒子状をしており、上記樹脂中にこれらを微分散し添加したものであって、これらに用いられる好ましい導電性物質として、金属酸化物やこれらの複合酸化物からなる導電性微粒子及び特開平9-203810号に記載されているようなアイオネン導電性ポリマー或いは分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマー粒子などを含有することが望ましい。好ましい粒径としては5nm～10μmの範囲であり、更に好ましい範囲は用いられる微粒子の種類に依存する。

導電性微粒子である金属酸化物の例としては、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO₂及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO₂に対してはNb、Ta等の添加、又SnO₂に対してはSb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01～25mol%の範囲が好ましいが、0.1～15mol%の範囲が特に好ましい。

又、これらの導電性を有するこれら金属酸化物粉末の体積抵抗率は107Ωcm以下、特に105Ωcm以下であって、1次粒子径が100Å以上0.2μm以下で、高次構造の長径が30nm以上6μm以下である特定の

構造を有する粉末を導電層に体積分率で0.01%以上20%以下含んでいることが好ましい。

又、分散性粒状ポリマーとしての架橋型カチオン性導電性ポリマーの特徴は、粒子内のカチオン成分を高濃度、高密度に持たせることができるため、優れた導電性を有しているばかりでなく、低相対湿度下においても導電性の劣化は見られず、粒子同志も分散状態ではよく分散されているにもかかわらず、塗布後造膜過程において粒子同志の接着性もよいため膜強度も強く、又他の物質例えば支持体にも優れた接着性を有し、耐薬品性に優れている。

帯電防止層に用いられるこれら架橋型のカチオン性導電性ポリマーである分散性粒状ポリマーは一般に約10nm～1000nmの粒子サイズ範囲にあり、好ましくは0nm～300nmの範囲の粒子サイズが用いられる。ここで用いる分散性粒状性ポリマーとは、視覚的観察によって透明又はわずかに濁った溶液に見えるが、電子顕微鏡の下では粒状分散物として見えるポリマーである。下層塗布組成物に上層の膜厚に相当する粒子径よりも大きなゴミ（異物）が実質的に含まれない塗布組成物を用いることによって、上層の異物故障を防止することができる。

該微粒子と樹脂の比率は微粒子1質量部に対して、樹脂0.5～4質量部が密着性の点で好ましく、特に紫外線照射後の密着性では微粒子1質量部に対して、樹脂が1～2質量部であることが好ましい。更にまた、有機電子導電性有機化合物も利用できる。例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフォスファゼンなどである。これらは、酸供与材としてポリスチレンスルホン酸、過塩素酸などとのコンプレックスで好ましく用いられる。

ここで使用される樹脂は、例えばセルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、又はセルロースナイトレート等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、又はコポリブチレン/テレ/イソフタレート等のポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、又はポリビニルベンザール等のポリビニルアルコール誘導体、ノルボルネン化合物を含有するノルボルネン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂もしくはアクリル樹脂とその他樹脂との共重合体を用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。この中でセルロース誘導体或いはアクリル樹脂が好ましく、更にアクリル樹脂が最も好ましく用いられる。

帯電防止層等の樹脂層に用いられる樹脂としては、重量平均分子量が40万を超え、ガラス転移点が80～110℃である前述の熱可塑性樹脂が光学特性及び塗布層の面品質の点で好ましい。

ガラス転移点はJIS K7121に記載の方法にて求めることができる。ここで使用する樹脂は下層で使用している樹脂全体の60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であることが好ましく、必要に応じて活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂を添加することもできる。

これらの樹脂はバインダーとして前述の適当な溶剤に溶解した状態で塗設される。

帯電防止層を塗設するための塗布組成物には、次の溶剤が好ましく用いられる。溶剤としては、炭化水素、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒を適宜混合して使用することができるが特にこれらに限定されるものではない。

これらの溶媒のうち、沸点が低い溶媒は蒸発によって空気中の水分を結露させやすく、調液工程、塗布工程にて塗布組成物中に水分を取り込みやすい。特に、降雨時には外部の湿度上昇の影響を受けやすく、湿度65%RH以上の環境ではその影響が顕著となってくる。特に調液工程で樹脂の溶解時間が長時間となったり、塗布工程で塗布組成物が空気に暴露されている時間が長くなったり、塗布組成物と空気との接触面積が広い場合はその影響は大きくなる。

上記炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられ、アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、エステル類としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸メチル等が挙げられ、グリコールエーテル(C1~C4)類としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はプロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステル類としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、その他の溶媒として、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。特にこれらに限定されるものではないが、これらを適宜混合した溶媒も好ましく用いられる。

本技術における塗布組成物を塗布する方法は、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、リバースコート、カーテンコート、押し出しコート或いは米国特許第2,681,294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等により0.1~10μmの乾燥膜厚となるように塗布することが出来る。好ましくは通常0.1~1μmの乾燥膜厚となるように塗布される。

(ハードコート層)

本技術の光学フィルムには、透明ハードコート層を設けることが出来る。透明ハードコート層としては活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂が好ましく用いられる。活性線硬化性樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げ

られるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来、例えば特開昭59-151110号に記載されている。

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来、例えば特開昭59-151112号に記載されている。

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げる事が出来、例えば特開平1-105738号に記載されている。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

又、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。

又上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、α-アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。又、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用に際しては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。

塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤、又は光増感剤は該組成物の2.5~6質量%であることが特に好ましい。2.5%未満では樹脂フィルムから溶出する可塑剤及び/又は紫外線吸収剤によって硬化阻害を受け、耐擦傷性が低下し、逆に6質量%を超えると相対的に紫外線硬化性樹脂成分が減るため逆に耐擦傷性が低下すること、塗布性が悪化するなどのため塗膜の面品質を悪くすることがある。

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。又不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1, 4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1, 4-シクロヘキシルジメチルアジアカリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。

活性線硬化性樹脂層の塗布組成物の固形分濃度は10～95質量%であることが好ましく、塗布方法により適当な濃度が選ばれる。

活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000mJ/cm²であればよく、好ましくは50～2000mJ/cm²である。近紫外線領域から可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。紫外線照射は1回でもよく、2回以上でもよい。

活性線硬化性樹脂層を塗設する際の溶媒として前述の樹脂層を塗設する溶媒、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、或いは混合されて利用出来る。好ましくは、プロピレングリコールモノ(C1～C4)アルキルエーテル又はプロピレングリコールモノ(C1～C4)アルキルエーテルエステルを5質量%以上、更に好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布装置としては、グラビアコーター、スピンナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押出コーター、エアードクターコーター等公知の装置を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～200μmが適当で、好ましくは、0.5～100μmである。塗布速度は好ましくは5～200m/minで行われる。膜厚が厚い場合は、2回以上に分割して塗布し透明ハードコート層としてもよい。紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

得られるバーコード層の乾燥時の膜厚は、0.2～100μmが好ましく、より好ましくは1～50μmであり、特に2～45μmである。

このような被膜層には滑り性を付与するために、前述の無機或いは有機の微粒子を加えることもできる。

これらは、前述したマトリ剤を利用できる。また、前述したように帯電防止層等の樹脂層の上にこれら活性線硬化性樹脂層を設けることもできる。帯電防止層或いは透明ハードコート層はそれぞれ単独でもしくは積層して設けることができる。具体的には、特開平6-12380

6号、特開平9-113728号、特開平9-203810号等の帯電防止付き光学フィルム、偏光板保護フィルム、セルロースアシレートフィルム等のどちらかの面に直接もしくは下引き層を介して設けることが出来るのである。

(反射防止層)

本技術の光学フィルムには、反射防止層を設けることもできる。反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。

構成の例としては、透明基材側から高屈折率層/低屈折率層の2層の順から構成されたものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層(透明基材或いはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層)/高屈折率層/低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層/中屈折率層/低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

基材面に(中屈折層を設ける場合もある)高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して算出し得る。

屈折率の高低はそこに含まれる金属或いは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。

透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して形成された高屈折率層と、この上に(中屈折層を設ける場合もある)、低屈折物質及び有機溶媒を含有する低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止層を形成する。

本技術における好ましい高屈折率層は、透明基材上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物、又、好ましくは活性エネルギー線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を該透明基体上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射して任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。

高屈折率層に使用される金属アルコキシド及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの化合物、及び後述する一般式(II)の活性エネルギー線反応性金属アルコキシド化合物の何れの金属は同様なものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、Sr、La、Ta、Tl、W、Ce及びNdを挙げることが出来る。

活性エネルギー線反応性金属アルコキシド化合物の何れの金属化合物は、特に紫外線照射により、これらを含む層の屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属としては、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、W及びCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In(In-Sn錯体として)、Sr(Sr-TiO₂錯体として)である。Tiの場合、光に反応することは知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることについては知られていない。

活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドとしては、炭素原子数1~10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1~4である。又金属アルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を受けて一金属原子-酸素原子-金属原子-のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドの例として、Alのアルコキシドとしては、Al(OCH₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、Al(O-i-C₃H₇)₃、Al(O-n-C₄H₉)₃；Siの例としては、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄、Si(O-t-C₄H₉)₄；Tiの例としては、Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O-i-C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2~10量体、Vの例としては、VO(OC₂H₅)₃；Znの例としては、Zn(OC₂H₅)₂；Yの例としてはY(OC₄H₉)₃；Zrの例としては、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(O-n-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₄H₉)₄、Zr(O-n-C₄H₉)₄の2~10量体；Inの例としては、In(O-n-C₄H₉)₃；Snの例としては、Sn(O-n-C₄H₉)₄、Taの例としてはTa(OCH₃)₅、Ta(O-n-C₃H₇)₅、Ta(O-i-C₃H₇)₅、Ta(O-n-C₄H₉)₅；Wの例としては、W(OC₂H₅)₆；Ceの例としては、Ce(OC₃H₇)₃等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせ用いることが出来る。中でも、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄の2~10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2~10量体；Zr(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-n-C₄H₉)₄；Si(OC₂H₅)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄が特に好ましい。

上記金属アルコキシドを加水分解(部分又は完全加水分解)させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、又塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

上記金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには金属キレート化合物、有機カルボン

酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒又は硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミキレート化合物と光による酸発生剤(光酸発生剤)であり、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

使用する活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及び/又はその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のためにβ-ジケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより安定な塗布組成物とすることが出来る。

高屈折率層に好ましく使用される活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロベニル基、エポキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造又は網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、例えば、特開昭59-151110号、特開昭59-151112号などに記載されている。(多官能モノマー又はオリゴマーがより好ましい)

活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物(多価フェノールのポリグリシジルエーテル)が好ましい。活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキシサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂はラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造又は網目構造を形成する。ラジカル重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ましい活性エネルギー線反応性樹脂である。特開昭50-151996号、特開昭50-158680号等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-30899号、特開昭59-55420号、特開昭55-125105号等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号等に記載のオキソスルホニウム塩、特公昭49-17040号等に記載の芳香族ジアソニウム塩、米国特許第4,139,655号等に記載のチオビリリウム塩等が好ましい。又、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することが出来る。

活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの具体的例

として、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)チタン、ジビニロキシメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエトキシチタン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリー-n-プロピルチタン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルチタン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルチタン、アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルトリメトキシジルコン、ジビニロキシメトキシジルコン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルジルコン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルジルコン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルジルコン、アクリロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメトキシタリウム、ビニルジ(β-メトキシ-エトキシ)タリウム、ジビニロキシメトキシタリウム、アクリロイルオキシエチルジエトキシタリウム、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルジ-n-プロピルジ-n-プロピルタリウム、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)-n-プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシエチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、ジビニロキシメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

高屈折率層に使用する活性エネルギー線反応性基と、好ましく使用される活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の活性エネルギー線化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。活性エネルギー線は、紫外線、電子線、γ線等で、化合物を活性させるエネルギー源であれば制限なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。又、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプ又はシンクロトロン放射光等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は50mJ/m²以上、好ましくは100mJ/cm²以上、更に400mJ/cm²以上が好ましい。紫外線は多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。又この際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。

又、電子線も同様に使用出来る。電子線としては、コッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いはケイ素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。低屈折率物質としては、フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、特に特開平7-126552号、特開平7-188582号、特開平8-48935号、特開平8-100136号、特開平9-220791号、特開平9-272169号等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

本技術に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合物及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。

フッ素含有不飽和エチレン性単量体としては、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来る。例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクテン、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン、ペンタデカフルオロオクタフルアクリレート、テトラフルオロ-3-(ペンタフルオロエトキシ)プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-トリフルオロメトキシプロピルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ノナフルオロベンチルアクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、ペンタフルオロビロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブトキシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エチルアクリレート、トリフルオロイソプロピルメタクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル)エチルメタクリレート、3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、ノナフルオロベンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、トリデカフルオロヘプチルアクリレート、

ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、トリデカフルオロオクチルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート（以上のアクリレートはメタクリレート或いは α -フルオロアクリレートであってもよい）、ビニルトリフルオロアセテート、ビニル-2, 2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 3, 2-ヘプタブチレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1-（トリフルオロメチル）エチルアセテート、アリルトリフルオロアセテート、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、イソプロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチルマレート、イソプロピル-ペンタフルオロプロピルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナプロピルベンチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルマレート、イソプロピル-トリデカフルオロヘプチルマレート、イソプロピル-ペンタデカフルオロオクチルマレート、イソプロピル-トリデカフルオロオクチルマレート、イソプロピル-ノナデカフルオロデシルマレート、イソプロピル-ヘプタデカフルオロデシルマレート、イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルマレート、イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルマレート、イソプロピル-1-メチル-ヘプタフルオロオクチルマレート、tert-ブチル-ベンチルフルオロプロピルマレート、tert-ブチル-ヘプタフルオロブチルマレート、等の含フッ素不飽和エチレン性単量体を挙げる事が出来るが、これらに限定されない。又、共重合相手の単量体はフッ素を含有しても、含有していなくとも何れでもよい。

上記フッ素含有単量体と共重合し得る単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケトン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル α -フルオロアクリレート、エチル α -フルオロアクリレート、プロピル α -フルオロアクリレート、ブチル α -フルオロアクリレート、シクロヘキシル α -フルオロアクリレート、ヘキシル α -フルオロアクリレート、ベンジル α -フルオロアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、スチレン、スチレンスルホン酸等を共重合させてもよいが、これらに限定されない。

上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33~1.42の範囲にあり、又共重合し得るフッ素を含有しない単量体の単独樹脂リマー

の屈折率は、1.44以上で、これらを任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂として用いることが出来、又、本技術のフッ素含有樹脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目的の屈折率のものとして使用してもよいが、本技術の低屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であることが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは60~90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対して良好な溶解性を有することで加工し易いばかりでなく、下の基体や層に対する接着性が優れ、高い透明性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

使用する含フッ素のアルケン、アクリレート、ビニルエステル或いはビニルエーテル等を重合させる重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド、ジアシルパーオキシド等の有機過氧化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸アンモニウム-メタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げる事が出来る。これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は放射線重合等の公知のラジカル重合をすることが出来る。この際、反応温度は10~100℃、反応時間は1~100時間であることが好ましい。このようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1000~30000であることが望ましい。フッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキシ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物を常法で反応させることによって得ることが出来る。

フッ素含有エポキシ化合物としては、フッ素系アルコールのモノ、ジ、トリ更にはオリゴグリシジルエーテルが好ましい。中でも含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等を挙げる事が出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率があり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

別の好ましい低屈折率物質は、シリケートオリゴマーから形成される化合物である。シリケートオリゴマーから形成される化合物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラ-2, 2, 2-トリフルオロエトキシシラン、テトラ-2-フルオロエトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3-テトラフルオ

ロー1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 3-ジフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラシクロヘキシルオキシシラン又はテトラフェノキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。

上記の如くテトラアルコキシシランに触媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノール、エタノールを1種又は2種使用するのが安価であること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は部分加水分解物100質量部に対して50~400質量部、好ましくは100~250質量部である。硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好ましく用いられる。シリケートオリゴマー中のSiO₂含有量は1~100%、好ましくは10~99%であることが望まれる。このようなSiO₂含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本技術の効果を発揮しない。

これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例えばシリケートオリゴマーを光学フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フッラール等であり、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、リップコーター等、公知の装置により基材に塗設、加熱処理すればよい。

更に別の好ましい低屈折率物質は、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、SiO₂ゲル膜として低屈折率層が形成されるものである。SiO₂ゾルは、ケイ素アルコキシドを溶媒に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。SiO₂ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましく、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピオキシシラン、テトラ-n-プロピオキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピオキシシラン、テトラペンタ-n-プロピオキシシラン、テトラペンタ-n-ブトキシシラン、テトラペンタ-sec-ブトキシシ

ラン、テトラペンタ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解することによりSiO₂ゾルとすることが出来る。使用する溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素、或いはこれらの混合物が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを、それらが100%加水分解及び縮合したとして生じるSiO₂換算で、濃度を0.1質量%以上、好ましくは0.1~10質量%になるように上記溶媒中に溶解する。SiO₂ゾルの濃度が0.1質量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が十分に発揮出来ず、一方、10質量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。又、本技術においては、以上の固形分以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15~35℃、好ましくは22~28℃の温度で、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約0.001~40.0mol/l、好ましくは0.005~10.0mol/l程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。

最終的に得られるゲル膜は、反射防止フィルムの低屈折率層として使用するが、その屈折率の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高めるために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために珪素系有機化合物を添加することが出来る。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、MS51（三菱化学社製）、スノーテックス（日産化学社製）、等の有機ケイ素化合物、ザフロンFC-110、220、250（東亜合成化学社製）、セクラルコートA-402B（セントラル硝子社製）、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロオクチルトリメトキシシラン等のフッ素系化合物、珪酸トリエチル、珪酸トリメチル、珪酸トリプロピル、珪酸トリブチル等の珪酸系化合物が挙げられる。これらの添加剤は、ゾルの調製時に加えてもよいし、ゾルの形成後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることによって、アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドの加水分解時、或いはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反応して更に均一で透明なゾル

溶液が得られ、且つ形成されるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させることが出来る。

次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及び SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層（前記高屈折率層の上に設けられている）には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、（イ）ビスフェノールAのグリシジルエーテル（この化合物はエピクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる）；（ロ）ビスフェノールA等のフェノール性OHを2個有する化合物に、エピクロロヒドリン、エチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドを反応させ末端にグリシジルエーテル基を有する化合物等を挙げる事が出来る。エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤又は光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式（I）と同様であるので、ここでは省略する。これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、又はプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により硬化されることも同様である。

以上のようにして反射防止層を形成する。本技術の光学フィルムは防眩層を設けることもできる。防眩層は表面に凹凸を有する構造をもたせることにより、防眩層表面又は防眩層内部において光を散乱させることにより防眩機能発現させる為、微粒子物質を層中に含有した構成をとっている。これらの層として好ましい構成は以下に示される様なものである。これは膜厚0.5～5.0 μm であって、平均粒径0.25～10 μm の1種以上の微粒子を含む層であり、平均粒径が当該膜厚の1.1から2倍の二酸化ケイ素粒子と平均粒径0.005～0.1 μm の二酸化ケイ素微粒子を例えばジアセチルセルロースのようなバインダー中に含有する層であって、これによって防眩機能を発揮することができる。この「粒子」としては、無機粒子及び有機粒子が挙げられる。本技術に使用することのできる無機粒子としては二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等が挙げられる。有機粒子としては、ポリ（メタ）アクリレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、更にポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフ化エチレン系

樹脂等が使用できる。

これらのうちでも、本技術で応用される防眩性を達成するには、シリカなどの二酸化ケイ素が特に好ましく用いられる。ここで好ましく用いられる二酸化ケイ素粒子は、合成非晶質シリカの中でも湿式法によって作られる超微粉含水珪酸が光沢度を下げる効果が大きく好ましい。湿式法とは珪酸ソーダと鉱酸及び塩類を水溶液中で反応させる方法で、例えば富士シリシア化学（株）製のサイリシアや日本シリカ（株）製のNipsil Eなどがある。

防眩層は、又バインダーとして活性線硬化性樹脂を用いるのが特に好ましく、塗布後活性線照射により前記二酸化ケイ素粒子や二酸化ケイ素微粒子含有活性線硬化性樹脂層を形成させる。偏光板表面の機械的強度を増すことができるという点においてはバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いた防眩層とするのがより好ましい。

ここで用いることのできる活性線硬化性樹脂とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂をいう。

活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的具体例として挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂であってもよい。紫外線硬化性樹脂の例としては紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化性アクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂及び紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂などが挙げられる。本技術に用いることのできる紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等の光重合モノマーオリゴマーである。これらのポリオールアクリレート系樹脂は高架橋性で硬化性が高い、硬度が高い、硬化収縮が小さい、又低臭気性で低毒性であり安全性も比較的高いのが特徴である。

上記の紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂には、その効果を損なわない範囲で他の紫外線硬化性樹脂、例えば紫外線硬化性エポキシ系樹脂を含有して使用してもよい。アクリレート系樹脂は厚膜塗布した硬化塗膜は、硬化収縮によりカーリングが強くなり、取り扱い作業上支障をきたす場合がある。エポキシ系樹脂はアクリレート系樹脂と比べて一般に硬化収縮が小さく硬化塗膜のカーリングも小さい。ここで言う紫外線硬化性エポキシ系樹脂とはエポキシ基を分子内に2個以上含む化合物で、カチオン重合開始剤を含有し、紫外線を照射することにより架橋反応するエポキシ樹脂である。

用いることのできる電子線硬化性樹脂の例としては、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン

樹脂、ポリチオールポリエチレン樹脂などが挙げられる。中でも、紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。活性線硬化性樹脂の硬化は、電子線又は紫外線のような活性線照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。膜厚は0.5～5.0μmであることが好ましい。又、このうち特に2.0～4.0μmの場合が好ましい。

これら、反射防止層又は防眩層とその基材の反対側に易接着層を有する光学フィルムの各構成層の硬化に用いられる活性放射線の代わりに、活性エネルギーを与える手段としてプラズマ処理、熱などの方法も好ましい。プラズマ処理としては特願平11-143206号に記載の方法が好ましく用いることができる。又、活性エネルギーを付与する熱処理としては、反射防止層又は防眩層の塗布乾燥後に熱処理することもある。70℃以上で30秒以上10分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ましい。これらの防眩層を設けることにより、可視光の透過率が低下しないことが望ましく、ヘイズ値が3%以上であることが好ましい。又、その時の透過率は550nmにおける透過率で90%以上であることが好ましい。防眩層の表面層は、臨界面張力が $20 \times 10^{-6} \text{ N/cm}$ 以下であることが好ましい。臨界面張力が $20 \times 10^{-6} \text{ N/cm}$ より大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシラン、更に、TEFRON AF1600 (デュボン社製、 $n=1.30$)、CYTOP (旭硝子(株)社製、 $n=1.34$)、17FM (三菱レーヨン(株)社製、屈折率 $n=1.35$)、LR201 (日産化学工業(株)社製、 $n=1.38$)等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせ使用することも可能である。

又、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル1,2-エポキシプロパン、3-(パーフロロ-9-メチルデシル)-1,2-エポキシプロパン等のエポ

キシド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

本技術の光学フィルムには、カール防止加工を施すこともできる。カール防止加工とは、これを施した面を内側に丸まらうとする機能を付与するものであるが、この加工を施すことによって、透明樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工をして、両面に異なる程度・種類の表面加工を施した際に、その面を内側に丸めようとするのを防止する働きをするものである。

カール防止層は基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を塗設する場合もあり、又逆にカール防止加工を塗設するような態様が挙げられる。カール防止加工の具体的方法としては、溶剤塗布によるもの、溶剤とセルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等の透明樹脂層を塗設するもの等が挙げられる。溶剤による方法とは、具体的には偏光板用保護フィルムとして用いるセルロースアシレートフィルムを溶解させる溶剤又は膨潤させる溶剤を含む組成物を塗布することによって行われる。これらのカールを防止する機能を有する層の塗布液は従ってケトン系、エステル系の有機溶剤を含有するものが好ましい。好ましいケトン系の有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘブチルケトン等であり、好ましいエステル系の有機溶剤の例としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。しかしながら、用いる溶剤としては溶解させる溶剤及び/又は膨潤させる溶剤の混合物の他、更に溶解させない溶剤を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合や樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。この他にも、透明ハード加工や帯電防止加工を施してもカール防止機能を発揮する。

本技術の光学フィルムにおいては、基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けることが好ましい。又、こうして製造された光学フィルムは23℃、60%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることが望ましい。

カール度の測定は、以下の方法で行われる。当該フィルム試料を80℃、90%RH環境下で48時間放置後、該フィルムを幅手方向50mm、長手方向2mmに切断する。更に、そのフィルム小片を23℃±2℃、55%RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて該フィルムのカール値を測定する。

カール値は $1/R$ で表され、Rは曲率半径で単位はmを用いる。カール値については、フィルムの変形が少ないものが好ましく、変形方向は+方向でも-方向でもかまわない。即ち、カール値の絶対値が小さければ良く、具

体的には、該フィルムのカール値の絶対値が10より大きいと、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）での反り等の変形が大きくなり使用に耐えない。該フィルムのカール値が10以下であれば、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）でも反りなどの変形が小さく使用することができる。

これらのカール防止層その他の層の塗設にもかかわらず、本技術の光学フィルムはヘイズ値が3%以上であり、かつ、550nmにおける透過率が90%以上であることが好ましい。

（易接着層）

本技術の光学フィルムでは易接着層を塗設することもできる。易接着層とは、偏光板用保護フィルムとその隣接層、代表的には偏光膜とを接着し易くする機能を付与する層のことをいう。

本技術にて好ましく用いられる易接着層の例としては、-COOM（Mは水素原子又はカチオンを表す）基を有する高分子化合物を含有する層を含むものであり、更に好ましい態様はフィルム基材側に-COOM基を有する高分子化合物を含有する層を設け、それに隣接させて偏光膜側に親水性高分子化合物を主たる成分として含む層を設けたものである。ここでいう-COOM基を有する高分子化合物としては例えば-COOM基を有するスチレン-マレイン酸共重合体や-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸-無水マレイン酸共重合体などであり、特に-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体を用いると好ましい。このような高分子化合物を単独で又は2種以上併用して用い、好ましい重量平均分子量としては500～500,000程度のものであると良い。-COOM基を有する高分子化合物の特に好ましい例は特開平6-094915号、特開平7-333436号記載のものが好ましく用いられる。

又親水性高分子化合物として好ましくは、親水性セルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）、天然高分子化合物（例えば、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム等）、親水性ポリエステル誘導体（例えば、部分的にスルホン化されたポリエチレンテレフタレート等）、親水性ポリビニル誘導体（例えば、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピラゾール、ポリビニルピラゾール等）が挙げられ、単独或いは2種以上併用して用いられる。

13. セルロースアシレートフィルム特性

以上の方法により非塩素系有機溶媒を用いて作製された

セルロースアシレートフィルムの物理特性について、さらに詳細に記載する。

本技術の光学フィルムを偏光板保護フィルムとした場合、該保護フィルムの厚さは5～500μmが好ましい。更に20～300μmの範囲が好ましく、特に30～150μmの範囲が最も好ましい。本技術において、上記のようにして製膜されたセルロースアシレートフィルムの面内方向におけるレターレーションReは、特に500nm未満であることが好ましく、300nm未満であることが好ましく、200nm未満であることが更に好ましく、100nm以下であることが更に好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。場合より10nm以下であることが特に好ましく5nmであることが更に好ましい。また、本技術のセルロースアシレートフィルムのRthは100μm当たり、0nm～600nmであり、さらには0nm～400nmで用いられる。特に0nm～250nmで用いることが好ましい。

本技術の光学フィルムの製膜方向（長手方向に相当する）と、フィルムの遅相軸とのなす角度θ（ここではθ1）が0°、+90°もしくは-90°に近いほど好ましい。ただし、θ1は製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度であり、+90°～-90°の範囲である。特に偏光板保護フィルムとして用いる場合に、得られる偏光板の偏光度向上に寄与する。ここで遅相軸とはフィルム面内の屈折率が最も高くなる方向である。

本技術において、上記のようにして製膜されたセルロースアシレートフィルムを105℃、5時間という条件下での縦及び横の寸法収縮率が±0.1%以下であることが好ましい。又セルロースアシレートフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることが好ましく、特にそのヘイズ値が0.5%以下のものが好ましく、更に好ましくは0.1%以下である。尚、ヘイズ値の下限は特に限定されるものではない。又、本技術の光学フィルムの引き裂き強度は10g以上であることが好ましく12g以上であることがより好ましく、15g以上であることが更に好ましく、18g以上であることが更に好ましく、20g以上であることが更に好ましく、22g以上であることが更に好ましい。又セルロースアシレートフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることが好ましく、又弾性率が3kN/mm²以上であることが好ましい。又セルロースアシレートフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることが好ましく、更に好ましくは0.35以下である。

本技術の光学フィルムは寸度安定性に優れ、80℃、90%RHで12時間放置した場合における寸法収縮率が±0.5%未満であり、更に好ましくは0.3%未満であり、更に好ましくは0.1%未満であり、更に好ましくは0.08%未満であり、更に好ましくは0.06%未満であり、更に好ましくは0.04%未満である。

14. 用途

本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートの用途についてまず簡単に概説し、詳細は後述する。

本技術の光学フィルムは特に偏光板保護フィルム用とし

て有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、特開平6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。

保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本技術の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

これらは例えば、特開平09-096722に記載の85℃、90%、500時間後の面積収縮率が10%未満で、かつ25℃、65%におけるフィルムの平衡含水率を2.5質量%未満である低級脂肪酸セルロースアシレート偏光板保護膜についてであり、偏光板保護膜の耐湿熱性及加工性改良を図ったものである。また、特開平07-218724では590nmのRe値が30nm~70nmの範囲であるセルロースアシレートよりなるフィルムを偏光板の保護フィルムとして用いた偏光板であり、カラー、反射型のSTN-LCDの着色、およびコントラストを大幅に改善しうる偏光板、及び楕円偏光板用に用いられるものであり、本技術のセルロースアシレートも好ましく利用される。

また、特開2000-154261には酢化度55~58%のセルロースアセテートフィルムで、波長550nmの厚さ方向のレターゼーション(Rth)が200~400nmであるセルロースアセテートフィルムに関する記載が、特開平11-352328ではディスコティック液晶性分子有する光学補償シートで、該円盤面とベース表面との平均傾斜角が5°未満の状態ディスコティック液晶性分子を配向させ、その配向状態でディスコティック液晶性分子を固定する特許開示であり、VA液晶モードまたはOCB液晶モードの液晶装置に適した光学補償シートへ展開できる。特開平11-316378には、円盤状物を含む異方性層、異方性ベース

として偏光膜の積層体に関し、外側の楕円偏光板、円盤面法線ベースの正射影方向とベースの面内遅相軸との角度45°およびベースの面内遅相軸と偏光膜の面内透過軸とが平行または垂直な光学異方性層であり、かつベースとして偏光膜の楕円偏光板であり、表示画像着色を生じなく、ベンド配向液晶モード&水平配向液晶モードの液晶装置の視角特性をさらに改善することにある。これらの技術についても、本技術のセルロースアシレートフィルムは好ましく使用できる。

特開平08-050206には、光学異方層がディスコティック化合物の負の複屈折層で円盤面がベースに対し傾き、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償シート、また該シートを有する液晶装置及びカラー液晶装置に関するものであり、容易に製造でき視野角が拡大した光学補償シートあるいは液晶装置及びカラー液晶装置に利用されるものである。また、特開平09-216955ではセルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の側の表面近傍における面配向を、フィルム内部の面配向よりも弱くすることにより、耐へきかい性と寸度安定性が優れたセルロースアシレートフィルムを得ることができるとしている。さらに、特開平10-044327では-100~10℃に冷却し、0~120℃に加温されて作製されたセルロースアセテートフィルムが、ポリマーおよび1μ以下の微粒子を含有する塗布液の塗布層を設け、ヘイズが2.0%以下あるいは80μ厚み換算の引裂強度が18g以上であり、かつ塗布層面動摩擦係数が0.4以下のセルロースアセテートフィルムについて開示されており、優れた光学的性質および物性を有するセルロースアセテートフィルムに関するものである。

特開平10-095861には、-100~-10℃に冷却溶解し0~120℃に加温して得たセルロースアセテートフィルムが、58~62.5%の平均酢化度で80μの厚み換算のヘイズが0.4%以下あるいは80μ厚み換算の引裂強度が20g以上であるセルロースアセテートフィルムに関するものであり、優れた光学的性質または物性を有するセルロースアセテートフィルムを開示するものである。さらに特開平10-095862には-100~-10℃で冷却し0~120℃に加温してえられる酢化度58~62.5%のセルロースアシレートで、80μ厚み換算のヘイズが0.6%以下であるか、あるいは80μの厚み換算での引裂強度が18g以上であり、かつフィルム表面の動摩擦係数が0.4以下のセルロースアセテートフィルムに関するものであり、優れた光学的性質を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。特開平09-113727には、偏光板保護膜として80℃で3時間放置後の縦方向の収縮率が0.05%未満であり、かつRe値が10nm未満であるフィルムに関し、偏光板保護膜の寸度安定性および光学特性を改善したものである。以上の特許に開示されている工学用途に対して本技術のセルロースアシレートは好ましく用いられる。

また、特開2000-284124には透明保護膜、偏光膜および光学異方性保護膜がこの順に積層されている楕円偏光板であって、光学異方性保護膜が0.7~1.

3の屈折率異方性の波長分散値を有する楕円偏光板について開示されており、光学特性に優れるものである。特開2000-284123においても、透明保護膜、偏光膜、透明支持体、液晶性分子の光学異方性保護膜が順に積層の楕円偏光板で、光学異方性保護膜が0.7~1.3の屈折率異方性の波長分散値を有する楕円偏光板が、光学特性に優れることが記載されている。特開平11-254466には、セルロースアシレート両側に透過光を遮断するように二枚の偏光板を配置した時、輝点直径が0.05mmの数が0個/cm²、直径0.01~0.05mmの輝点数が500個/cm²のセルロースアシレートフィルムが開示されており、液晶装置の偏光板保護フィルムなどの光学用途に特に優れた視認性を示すセルロースアシレートフィルムを提供することが開示されている。これらの技術も本技術のセルロースアシレートフィルムが適用でき、好ましい態様である。

さらに、特開2000-131523にはパーティカルアライメント型液晶表示装置の偏光板における保護フィルムであって、該フィルムのレタレーション値が5~25nmであることを特徴とする偏光板保護フィルムに関するものであり、視野角向上が図られている。また特開平06-130226には、80℃、90%RH、1000時間後の400nm以上の透過率変化量が2%以下であり、JISZ 8720規定標準光でJISZ 8729に従って10度視野XYZ系三刺激値のa値、b値変化量が0.1~0.3であるセルロースアシレートに、特定ベンゾトリアゾール系UV吸収剤を含有するセルロースアシレートフィルムであり、高温、高湿下に長時間曝されてもUV吸収性能が劣化、着色のないことを開示するものである。特開平06-235819には、80℃、90%RHで1000時間後の波長400nm以上の透過率変化量が2%以下であり、JISZ 8720規定標準光におけるJISZ 8729で10度視野XYZ系三刺激値のa、b値変化量が0.1~0.3のセルロースアシレートに、ベンゾトリアゾール系UV剤および粒径0.1μmの金属酸化物を含有することを特徴としているものであり、高温、高湿下に長時間曝されてもUV吸収性能が劣化したり、着色したりすることのないセルロースアシレートであることが示されている。また特開2000-212298には、膜厚が20~60μmであり、かつ膜厚変動は基準膜厚の±3.0%以内であることを特徴とする液晶表示部材に使用されるセルロースアシレートフィルムが開示されており、皺を抑え、歩留りを高くし、透明性およびRthが良好であることが開示されている。特開2000-204173では、クロスニコル状態で認識される大きさが5~50μmの異物が面積250mm²当たり200個以下であり、クロスニコル状態で認識される大きさが50μmを超える異物は面積250mm²当たり実質上0個であることを特徴とするフィルムに関するものであり、異状発光がなく、高精細な液晶表示素子に適するセルロースアシレートフィルムが開示されている。以上のいずれの技術においても、本技術のセルロースアシレートフィルムは適用できるものである。

(一般的な液晶表示装置の構成)

本技術のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途

で用いることができ、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。

セルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子(後述)の透過軸と、セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸とをどのような角度で配置しても構わない。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは(透明電極層の接着に用いる)アンダーコート層(下塗り層)を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に50μm~2mmの厚さを有する。光学補償シートは複屈折性を有し、液晶表示装置の表示画面の着色を取り除いたり、視野角特性を改善したりする目的で用いられる。本技術のセルロースアシレートフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。さらに反射防止層、防眩性層、λ/4層や2軸延伸セルロースアシレートフィルムとして機能を付与してもよい。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、本技術のセルロースアシレートフィルムと、それとは(正/負の関係が)逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本技術のフィルムの好ましい厚さと同じである。

偏光素子の偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。いずれの偏光膜も、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜は、25~350μmの厚さを有することが好ましく、40~200μmの厚さを有することがさらに好ましい。液晶表示装置には、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。

前述したように、支持体の上に液晶性化合物(特にディスコティック液晶性分子)を含む光学異方性層を設けた光学補償シートも提案されている(特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号、特開平9-26572号の各公報記載)。本技術のセルロースアシレートフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。

(ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層)
光学的異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子を含む層が、円盤面と支持体面とのなす角が光学的異方性層の深さ方向において変化したハイブリッド配向していても構わないし、円盤面が支持体面と平行なホモトロピック配向、円盤面が支持体面と垂直なホモジニアス配向、または、円盤面が光学的異方性層の深さ方向でねじれているツイス

ト配向を取っていても構わない。また、これらの配向が混在した配向（例えば、ハイブリッド配向+ツイスト配向）していても構わない。そのなかでもハイブリッド配向していることが好ましい。ディスコティック液晶性分子ひとつひとつの光軸は、円盤面の法線方向に存在する。しかし、ディスコティック液晶性分子がハイブリッド配向している層全体としては、光軸は存在しない。

（液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。セルロースアシレートフィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。

（TN型液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号、特開平9-26572号の各公報に記載がある。また、モリ (Mori) 他論文 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) p. 143や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) p. 1068) に記載がある。

（STN型液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムを、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が90°~360度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性 (Δn) とセルギャップ (d) との積 ($\Delta n d$) が300~1500nmの範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開2000-105316号公報に記載がある。

（VA型液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートのReターデーション値を0乃至150nmとし、Rthターデーション

値を70乃至400nmとすることが好ましい。Reターデーション値は、20乃至70nmであることが更に好ましい。VA型液晶表示装置に二枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムのRthターデーション値は70乃至250nmであることが好ましい。VA型液晶表示装置に一枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムのRthターデーション値は150乃至400nmであることが好ましい。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。

（OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、Reターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平9-197397号公報に記載がある。また、モリ (Mori) 他論文 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) p. 2837) に記載がある。

（反射型液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムは、TN型、STN型、HAN型、GH (Guest-Host) 型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。TN型反射型液晶表示装置については、特開平10-123478号、WO9848320号、特許第3022477号の各公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、WO00-65384号に記載がある。

（その他の液晶表示装置）

本技術のセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、クメ (Kume) 他論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。

以下に本技術の光学用途に用いられるセルロースアシレートフィルムについてLCD用光学補償シートを詳細

に記載する。

(LCD用光学補償シート)

以下に本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルム透明支持体上にディスコティック化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償シートを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで液晶表示装置について、本技術のセルロースアシレートフィルムの適用例を記載するが、これに限定されるものではない。

これらに用いられるディスコティック化合物については特開平7-267902、特開平7-281028、特開平7-306317 に詳細に記載されている。それらによると、光学異方層はディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層である。即ち、光学異方層は、モノマー等の低分子量の液晶性ディスコティック化合物層、または重合性の液晶性ディスコティック化合物の重合(硬化)により得られるポリマー層である。それらのディスコティック(円盤状)化合物の例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst., 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst., 122巻、141頁(1985年)、Physics Lett., A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem., 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc., 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスコティック(円盤状)化合物は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示し、一般的にディスコティック液晶とよばれるものが含まれる。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、該特許において円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば前記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。さらに、ディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成し得る、円盤状化合物の少なくとも一種を含有し、かつ光学異方性を有することを特徴とする化合物を用いることが好ましい。また円盤状化合物がトリフェニレン誘導体であることが好ましい。ここで、トリフェニレン誘導体が、特開平7-306317(化2)で表される化合物であることが好ましい。

また、本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートフィルムは、配向膜の支持体として好ましく用いられる。それらは特開平9-152509 に詳細に記載されているものを適用できる。すなわち、配向膜は本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロース

アシレートフィルム上又はそのセルロースアシレートフィルム上に塗設された下塗層上に設けられる。配向膜は、その上に設けられる液晶性ディスコティック化合物の配向方向を規定するように機能する。ここで配向膜は、光学異方層に配向性を付与できるものであれば、どのような層でも良い。

配向膜の好ましい例としては、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理された層、無機化合物の斜方蒸着層、及びマイクログループを有する層、さらにω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチル等のラングミュア・ブロジェット法(LB膜)により形成される累積膜、あるいは電場あるいは磁場の付与により誘電体を配向させた層を挙げることができる。

配向膜用の有機化合物の例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロシルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリイミド、ポリスチレン、スチレン誘導体のポリマー、ゼラチン、ポリビニルアルコール及びアルキル基(炭素原子数6以上が好ましい)を有するアルキル変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

中でもアルキル変性のポリビニルアルコールは特に好ましく、液晶性ディスコティック化合物を均一に配向させる能力に優れている。これは配向膜表面のアルキル鎖とディスコティック液晶のアルキル側鎖との強い相互作用のためと推察される。また、アルキル基は、炭素原子数6~14が好ましく、更に、-S-、-(CH₃)₂C(CN)-または-(C₂H₅)₂N-CS-S-を介してポリビニルアルコールに結合していることが好ましい。上記アルキル変性ポリビニルアルコールは、末端にアルキル基を有するものであり、ケン化度80%以上、重合度200以上が好ましい。また、上記側鎖にアルキル基を有するポリビニルアルコールは、クラレ(株)製のMP103、MP203、R1130などの市販品を利用することができる。

また、LCDの配向膜として広く用いられているポリイミド膜(好ましくはフッ素原子含有ポリイミド)も有機配向膜として好ましい。これはポリアミク酸(例えば、日立化成(株)製のLQ/LXシリーズ、日産化学(株)製のSEシリーズ等)を支持体面に塗布し、100~300℃で0.5~1時間焼成した後、ラビングすることにより得られる。

更に、本技術のセルロースアシレートフィルムに適用される配向膜は、上記ポリマーに反応性基を導入することにより、あるいは上記ポリマーをイソシアネート化合物及びエポキシ化合物などの架橋剤と共に使用して、これらのポリマーを硬化させることにより得られる硬化膜であることが好ましい。

配向膜に用いられるポリマーと、光学異方層の液晶性化合物とが、これらの層の界面を介して化学的に結合していることが好ましい。配向膜のポリマーが、ビニル部分、オキシラニル部分またはアジリジニル部分を有する基で、少なくとも一個のヒドロキシル基が置換されたポリビニルアルコールから形成されていることが好ましい。ビニル部分、オキシラニル部分またはアジリジニル部分を有する基が、エーテル結合、ウレタン結合、アセタール結合またはエステル結合を介してポリビニルアルコール誘導体のポリマー鎖に結合していることが好ましい。ビニル部分、オキシラニル部分またはアジリジニル部分を有する基が、芳香族環を持たないことが好ましい。上記ポリビニルアルコールが、特開平9-152509の(化22)であることが好ましい。

また、前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

また、無機斜方蒸着膜の蒸着物質としては、SiOを代表とし、TiO₂、ZnO₂等の金属酸化物、あるいはMgF₂等のフッ化物、さらにAu、Al等の金属が挙げられる。尚、金属酸化物は、高誘電率のものであれば斜方蒸着物質として用いることができ、上記に限定されるものではない。無機斜方蒸着膜は、蒸着装置を用いて形成することができる。フィルム(支持体)を固定して蒸着するか、あるいは長尺フィルムを移動させて連続的に蒸着することにより無機斜方蒸着膜を形成することができる。光学異方層を配向膜を使用せずに配向させる方法として、支持体上の光学異方層をディスコティック液晶層を形成し得る温度に加熱しながら、電場あるいは磁場を付与する方法を挙げることができる。

さらに本技術のセルロースアシレートフィルムは、特開平8-5837、特開平7-191217、特開平8-50206、特開平7-281028に詳細に記載されている下記の基本構成を有する光学補償シートに用いることができる。本技術の非塩素系セルロースアシレートフィルム及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートが適用例であり、該光学異方層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層である。LCDへの適用例としては、偏光板の片側に上記光学補償シートを粘着剤を介して貼り合わせる、もしくは、偏光素子の片側に保護フィルムとして、上記光学補償シートを接着剤を介して貼り合わせることが好ましい。

光学異方素子は少なくともディスコティック構造単位(ディスコティック液晶が好ましい)を有することが好ましい。

該ディスコティック構造単位の円盤面(以下、単に「面」とも言う)が、本技術の非塩素系セルロースアシレートフィルム面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面とセルロースアシレートフィルムとのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化して

いることが好ましい。

本技術のセルロースアシレートフィルムと一緒に用いられる上記光学補償シートの好ましい態様は下記のとおりである。

(1) 角度の平均値が、光学異方層の深さ方向において光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加している。

(2) 該角度が、5~85°の範囲で変化する。(3) 該角度の最小値が、0~85°の範囲(好ましくは0~40°)にあり、その最大値が5~90°の範囲(好ましくは50~85°)にある。(4) 該角度の最小値と最大値との差が、5~70度の範囲(好ましくは10~60°)にある。(5) 該角度が、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に連続的に変化(好ましくは増加)している。(6) 光学異方層が、さらにセルロースアシレートを含んでいる。(7) 光学異方層が、さらにセルロースアセテートブチレートを含んでいる。(8) 光学異方層と透明支持体との間に、配向膜(好ましくはポリマーの硬化膜)が形成されている。(9) 光学異方層と配向膜との間に、下塗層が形成されている。

(10) 光学異方層が、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する。(11) 該配向膜が、ラビング処理されたポリマー層である上記(8)記載の光学補償シート。

該光学異方層へ添加することで、該光学異方層の配向温度を変えることのできる有機化合物を含むことが好ましい。該有機化合物が、重合性基を有するモノマーであることが好ましい。

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが適用される表記の光学補償シートの作製方法については、例えば特開平9-73081、特開平8-160431、特開平9-73016に詳細に記載されているが、これらに限定されるものではない。

(1) 送り出された長尺状の本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートフィルムの表面に配向膜形成用樹脂を含む塗布液を塗布、乾燥して透明樹脂層を形成される。(2) 該透明樹脂層の表面に、ラビングローラを用いてラビング処理を施して透明樹脂層を配向膜を形成させる。ラビングローラを該フィルム基板の連続搬送工程内にある2つの搬送用ロール間に配置し、回転する該ラビングローラに該フィルム基板をラップさせながら該フィルム基板を搬送することによって、連続して該フィルム基板上の配向膜表面にラビング処理を施すことが好ましい。フィルム基板の搬送方向に対し、回転軸を傾けてラビングローラを配置することも可能である。ラビングローラ自身の真円度、円筒度、振れがいずれも30μm以下であることが好ましい。上記記載のラビング方法を用いた装置において、装置内に1セット以上の予備のラビングローラを備えていることが好ましい。

(3) 液晶性ディスコティック化合物を含む塗布液を、該配向膜上に塗布する。該透明樹脂層の表面のラビング処理を、ラビングローラを除塵しながら実施し、且つラビング処理した樹脂層の表面を除塵することが好ましい。液晶性ディスコティック化合物として架橋性官能基を有する液晶性ディスコティック化合物を用いられる。形成された塗布層の表面を気体層でシールしながら

溶媒を抑制下に蒸発させ、溶媒の大部分を蒸発させた塗布層を加熱することにより、ディスコティックネマティック相の液晶層とすることからなることが好ましい。該塗布層表面の気体層のシールは、塗布層の表面に沿って気体を塗布層の移動速度に対して $-0.1 \sim 0.1 \text{ m/秒}$ の相対速度となるように移動させることが好ましい。上記溶媒を抑制下に蒸発させるには、塗布層中の溶媒含有量の減少速度が時間と比例関係にある期間内に行なうことが好ましい。

(4) 該塗布された層を乾燥した後、加熱してディスコティックネマティック相の液晶層を形成させ、連続的に該液晶層に光照射してディスコティック液晶を硬化させることが好ましい。該塗布層の加熱を、該透明樹脂フィルムの液晶層を持たない側に、熱風または遠赤外線を付与することにより、あるいは加熱ローラを接触させることにより行なうことが好ましい。また該塗布層の乾燥後の加熱を、該透明樹脂フィルムの両面に、熱風または遠赤外線を付与することにより行なうことが好ましい。

(5) 配向膜及び液晶層が形成された本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートフィルムを巻き取ることが好ましい。

次に本技術の非塩素系有機溶媒で作製されたセルロースアシレートフィルムをパネルへ応用する例を示す。それらは、特開平8-95034、特開平9-197397、特開平11-316378 に詳細に記載されている。該特許などによる光学補償シートは、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。液晶セルのモードは、VAモード、TNモード、またはOCBモードであることが好ましい。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモード)液晶セル(SID97, Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載)および(4)SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向して、さらに 60 乃至 120° にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。下記に好ましい態様を示す。

(1)液晶セルの液晶のプレチルト角が 5° 以下である。

(2)液晶セルの屈折率異方性 Δn と、液晶セルにおける液晶層の厚み d との積 $\Delta n d$ の値が、 $0.3 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にある。(3)液晶セルの一方の基板が、非線形能動素子を持つ画素電極を有し、他方の基板が対向電極を有する。(4)非線形能動素子としてTFTまたはMIM素子を持つ画素電極と対局電極とを有する。

(5)2枚の偏光板の吸収軸がほぼ直交し、ノーマリーホワイトモードで使用される。(6)2枚の偏光板の吸収軸がほぼ平行で、ノーマリーブラックモードで使用される。

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、米国特許5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いと利点がある。

OCBモードの液晶セルへの本技術の光学補償シートの適用例を示す。

(7)液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に配置する。(8)透明支持体およびその上に設けられたディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方層から構成される。(9)上記透明支持体が、 R_e が $0 \sim 200 \text{ nm}$ 、 R_{th} が $20 \sim 400 \text{ nm}$ 条件を満足する。(10)該光学補償シートの法線方向から傾いた方向に屈折率の最小方向があり、そして光学補償シートの下記で表わされるレターデーションの絶対値 R_{e1} (光学補償シートが複数配置される場合には、各光学補償シートのレターデーションの絶対値の合計値)と、液晶層の下記で表わされるレターデーションの絶対値 R_{e2} とが下記の関係を満足する。

$$0.2 \times R_{e2} \leq R_{e1} \leq 2.0 \times R_{e2}$$

(11)ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、円盤状化合物を含む光学異方性層、光学異方性を有する透明支持体および偏光膜の積層体からなり、偏光膜が最も外側に配置されている楕円偏光板であり、円盤状化合物の円盤面の法線の透明支持体面への正射影の平均方向と透明支持体の面内遅相軸との角度が実質的に 45° になり、かつ透明支持体の面内遅相軸と偏光膜の面内透過軸とが実質的に平行または実質的に垂直になるように光学異方性層、透明支持体および偏光膜が配置されていることが好ましい。(12)(5)に記載のセルロースアシレートフィルムが複数枚からなっていることもよい。

(位相差板の詳細説明)

次に本技術のセルロースアシレートフィルムは、一枚の高分子フィルムからなる位相差板に用いることができる。以下にその技術について記述するが、必ずしもこれに限定されるものではない。まず、位相差板の光学特性について記述する。本技術のセルロースアシレートフィルムが用いられる位相差板の好ましい光学特性は下記の通り

である。波長450nmで測定したレターデーション値(Re(450))が70乃至125nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re(590))が90乃至160nmであり、 $Re(590) - Re(450) \geq 2nm$ の関係を満足することが好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re(450))が75乃至120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re(550))が90乃至142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re(590))が97乃至152nmであり、そして、 $Re(590) - Re(550) \geq 2nm$ であることがさらに好ましい。

該レターデーション値のばらつきの変動係数 CRe_{450} 、 CRe_{590} がそれぞれ $CRe_{450} \leq 0.1$ 、 $CRe_{590} \leq 0.1$ であることが好ましい。 CRe 値は隣接する測定点における測定値の差の絶対値を平均値で除した値(百分率で表す)を測定点間隔(cm)で除した値のうちで最大の値と定義する。

また、 $1 \leq (nx - nz) / (nx - ny) \leq 2$ の関係を満足することが好ましい。

(ただし、 nx :位相差板で面内の遅相軸方向の屈折率、 ny :面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率、 nz :厚み方向の屈折率)

フィルム表面の法線方向と角度 α をなす方向から、波長380nmから780nmの範囲で測定した波長分散を規格化した値($DR\alpha(\lambda)$)と、フィルム表面の法線方向から測定したレターデーションを規格化した値($DR0(\lambda)$)の差の絶対値 $|DR\alpha(\lambda) - DR0(\lambda)|$ が範囲内において波長の全ての範囲で0.02以下であることが好ましい。

[ただし、 $DR0(\lambda) = Re(\lambda) / Re(550)$ 、 $DR\alpha(\lambda) = Re\alpha(\lambda) / Re\alpha(550)$]

フィルム面内の遅相軸の平均的な方向が延伸方向から $\pm 5^\circ$ 以内であり、その標準偏差が2.0以内であることが好ましい。 α は 40° 以下が好ましく、測定可能範囲であることが最も好ましい。

該位相差板のヘイズは2.0%以下であることが好ましい。

本技術の位相差板は各波長におけるレターデーション値を調整するため、レターデーション調整剤をセルローズアシレートフィルムに添加する。その場合、レターデーション調整剤の好ましい例は下記の2通りである。単独で用いても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

それらは、30nm乃至360nmの波長領域に最大吸収波長(λ_{max})を有し、可視領域に実質的に吸収を有していないレターデーション調整剤(RA-1)と750nm乃至1100nmの波長領域に最大吸収波長を有し、可視領域に実質的に吸収を有していないレターデーション調整剤(RA-2)である。

RA-1として好ましいのは更に以下の通りである。分子内に少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることが好ましい。「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環

であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラサン環、トリアゾール環、ピラン環、ビリジン環、ビリダジン環、ビリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。ここで、芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ビリジン環、ビリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。また、芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、縮合環を形成する場合、単結合で直結する場合および連結基を介して結合する場合に分類できるが、それらのいずれでもよい。芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

RA-2として好ましいのは更に以下の通りである。RA-2としては、赤外線吸収染料または赤外線吸収顔料が好ましく用いられる。有機化合物および無機化合物のいずれであっても良い。赤外線吸収染料については、色材、61[4]215-226(1988)、および化学工業、43-53(1986、5月)に記載がある。特にハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された素材を好ましく用いることができる。RA-1とRA-2によるレターデーション調整はその含有量によって調整され、好ましくはポリマー100重量部に対して、RA-1が0.05乃至20重量部の範囲で、RA-2が0.01乃至5重量部の範囲で使用することが好ましい。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。

次に、本技術の位相差板の光学用途への展開について、以下に記述する。

まず、偏光板およびパネルへの応用について記す。本技術の位相差板は円偏光板、タッチパネルおよび液晶表示装置、特に反射型液晶表示装置に有利に用いられる。 $\lambda/4$ 板と偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度が実質的に 45° になるように積層すると円偏光板が得られる。本技術の位相差板は $\lambda/4$ 板として好ましく用いることができる。ここで、実質的に 45° とは、 40° 乃至 50° であることを意味する。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フ

フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。偏光膜の $\lambda/4$ 板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。また最外層には反射防止層を設けることが好ましい。タッチパネルは、表示素子に近い側の固定基板と、対向する可動基板とからなる。固定基板と可動基板の対向面に、それぞれ透明電極を備えている。固定基板及び可動基板は、透明な光学材料で形成されていることが好ましい。

本技術の位相差板は、固定基板、可動基板のどちらか、または、両方に用いることができるが、可動基板として用いることがより好ましい。本技術の位相差板ではない方の基板の材料としては、例えば、ガラス、非晶性フィルム、ポリエーテルサルフォン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリマーフィルムなどが挙げられる。タッチパネルの外側には偏光板を設けることができる。

二つの透明電極間にはギャップが形成される。ギャップ間には通常空気層が存在するが、オプティカル・マッチングを取るために透明電極と屈折率の近い液体を充填させることもできる。また、透明電極膜の基板側にアンダーコート層、または、基板と反対側にオーバーコート層を付与し、光反射を低減させることもできる。スティッキング性をなくし、打鍵寿命を改善するために、透明電極膜表面は粗面化されていても良い。ギャップ間にはスペーサを設けることができる。スペーサとしては、ドット状スペーサや、固定基板と可動基板との周辺部に設けた貼合せ材などが用いられる。

次にタッチパネルは、デジタル式、アナログ式のどちらとしても用いられる。

また反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている基本構造を有する。反射型液晶表示装置の基本構成例は、欧州特許WO 00/65384に示されている。下から順に、下基板(1)、反射電極(2)、下配向膜(3)、液晶層(4)、上配向膜(5)、透明電極(6)、上基板(7)、 $\lambda/4$ 板(8)、そして偏光膜(9)からなる。下基板(1)と反射電極(2)が反射板を構成する。下配向膜(3)～上配向膜(5)が液晶セルを構成する。

本技術の位相差板は $\lambda/4$ 板として用いることができる。 $\lambda/4$ 板(8)は、反射板と偏光膜(9)との間の任意の位置に配置することができる。

カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極(2)と下配向膜(3)との間、または上配向膜(5)と透明電極(6)との間に設けることが好ましい。反射電極(2)の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面に凹凸構造(特許275620号公報記載)を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は(表面に凹凸構造を導入する代わりに)、偏光膜の片側(セル側あるいは外側)に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

更に液晶セルの表示モードについては、TN(Twisted Nematic)、STN(Supper Twisted Nematic)、HAN(Hybrid Aligned Nematic)、ECB(Electrically controlled bir

efringence)、HPDLC(Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal)のような様々な表示モードが提案されている。特にTN型、STN型、またはHAN型が好ましい。

TN型の液晶セルのツイスト角は 40° 乃至 100° であることが好ましい。また液晶層の屈折率異方性(Δn)と液晶層の厚み(d)との積(Δnd)の値は0.1乃至0.5 μm であることが好ましい。

STN型液晶セルのツイスト角は 180° 乃至 360° であることが好ましく、 Δnd は0.3乃至1.2 μm であることが好ましい。

HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が 0 乃至 45° であることが好ましい。 Δnd は0.1乃至1.0 μm であることが好ましい。

本技術に従う $\lambda/4$ 板は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の $\lambda/4$ 板として使用できる。

$\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、特開平8-36174号、特開平10-268300号、特開平10-292175号、特開平10-293301号、特開平10-311976号、特開平10-319442号、特開平10-325953号、特開平10-333138号、特開平11-38410号の各公報に記載がある。本技術に従う $\lambda/4$ 板は、上記各公報記載のゲストホスト反射型液晶表示素子にも利用することができる。

(2軸性セルロースアシレートフィルム)

次に本技術のセルロースアシレートフィルムが好ましく用いられる2軸性セルロースアセテートフィルムについて詳細を記述する。本技術のセルロースアセテートフィルムは、液晶セルを光学的に補償する光学フィルムとして使用することができる。即ち欧州特許0911656A2号明細書に開示されているセルロースアセテートフィルムを改良して、フィルムのみで液晶セルを光学的に補償することができる。これにより、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することができる。このようなセルロースアシレートフィルムは以下の特性を有することが好ましい。

遅相軸角度と延伸方向のなす角(軸ズレ)の面内の平均値が 3° 以内、軸ズレのレンジが 5° 以下であり、 R_e レターデーション値が20乃至70nmであり、 R_{th} レターデーション値が70乃至400nmである光学補償シート、 R_e 、 R_{th} のレンジが0%以上10%以下であることを特徴とする光学補償シート、破断伸び度が10%以上30%以下、破断強度が11kgf/mm²以上20kgf/mm²以下であることを特徴とし、熱収縮開始温度が130℃以上190℃以下であることを特徴とする光学補償シート、一枚のセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする光学補償シート、3乃至50%の延伸倍率で幅方向に延伸したことを特徴とする光学補償シート、セルロースアシレートフィルムであり特にセルロースアセテートからなることを特徴とする光学補償シート、セルロースアセテートフィルムが少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むことを特徴とする光学補償シート、芳香族化合物が、少なくとも一つの1,3,5-トリア

ジン環を有する光学補償シートである。また、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が光学補償シートであり、さらに該光学補償シートの遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度の絶対値が 3° 以下になるように配置されていることを特徴とする偏光板も好ましい。

さらに、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜の一方が前述の光学補償シートであり、さらに該光学補償シートの遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度の絶対値が 3° 以下になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置も好ましい。

また、液晶セルがVAモード、TNモードまたはn-ASMモードの液晶セルである液晶表示装置、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜が、それぞれ、光学補償シートであり、さらに該光学補償シートの遅相軸の平均方向と該光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸のなす角度の絶対値の和が 3° 以下になるように配置されている液晶表示装置も挙げられる。

前述の光学補償シート上にさらに円盤状化合物を含む光学異方性層を設けたことを特徴とする光学補償シートも好ましく、偏光膜およびその両側に配置された3枚以上の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜のうちの1枚が光学補償シートであり、少なくとも1枚が前述の光学補償シートである楕円偏光板も好ましい。また、ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の楕円偏光板であって、楕円偏光板が楕円偏光板であることを特徴とする液晶表示装置にも適用できる。

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが用いられる2軸性セルロースアシレートフィルムについてさらに詳細を記述する。

(フィルムの遅相軸角度)

セルロースアシレートフィルム面内における遅相軸の角度(軸ズレ)は、延伸方向を基準線(0°)とし、遅相軸と基準線のなす角度で定義する。ここで、ロール形態のフィルムを幅方向に延伸する時は幅方向を基準線とし、長手方向に延伸する時は長手方向を基準線とする。遅相軸角度(軸ズレ)の平均値は 3° 以下であることが好ましく、 2° 以下であることがさらに好ましく、 1° 以下であることが最も好ましい。遅相軸角度の平均値の方向を遅相軸の平均方向と定義する。また、遅相軸角度(軸ズレ)のレンジは 5° 以下であることが好ましく、 3° 以下であることがさらに好ましく、 2° 以下であることが最も好ましい。レンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に20点測定し、軸ズレの絶対値の大きいほうから4点の平均と小さいほうから4点の平均の差をとったものである。

(2軸セルロースアシレートフィルムの延伸工程)

セルロースアシレートフィルムの延伸については、まず

延伸前の熱処理(前熱処理)が実施される。延伸は前述の延伸工程で実施される。そして、得られた延伸セルロースアシレートフィルムは延伸後室温に冷却されるがこの間に延伸方向に元長に対し $1\sim 10\%$ 、より好ましくは $2\sim 9\%$ 、さらに好ましくは 2% 以上 8% 以下縮め、弛緩させるのが好ましい。冷却速度は $10\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で実施するのが好ましく、より好ましくは $30\sim 250^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、さらに好ましくは $50\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

(製膜フィルムの力学・熱物性)

このようにして得られた2軸性セルロースアシレートフィルムは以下の物性を有するのが好ましい。

力学物性としては、破断伸び、破断強度が挙げられる。破断伸びは 10% 以上 30% 以下が好ましく、より好ましくは 15% 以上 29% 以下、さらに好ましくは 20% 以上 28% 以下である。破断強度は $11\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上 $20\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $12\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上 $19\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下、さらに好ましくは $13\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上 $18\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下である。

光学補償シートを裁断し液晶セルに張り付けて使用するが、ここで発生する裁断屑やバリが付着し、これが液晶を黒表示したときに夜空の星状に輝点となる「輝点故障」となるが本技術では上記範囲の光学補償シートを作成することで大幅にこの故障が軽減する。

次に熱物性である熱収縮開始温度について記載する。熱収縮開始温度は 80°C 以上 190°C 以下が好ましく、より好ましくは 100°C 以上 180°C 以下、さらに好ましくは 100°C 以上 170°C 以下である。熱収縮開始温度は、TMA(Thermal Mechanical Analyzer)を用いて測定される。即ち昇温しながら延伸方向のサンプルの寸法を測長する際に、原長に対し 2% 収縮した温度を指す。

光学補償シートを使用した透過型液晶表示装置においては、通電後時間が経過すると画面周辺部に「表示ムラ」が発生することがある。このムラは、画面周辺部の透過率の上昇によるものであり、特に黒表示時に顕著となる。この「表示ムラ」故障は、光学補償シートを液晶セルに張り付けた時に微妙に存在する張力ムラに起因する。この故障は上記熱収縮開始温度にすることにより解消できる。即ち透過型液晶表示装置のバックライトからの熱を利用し光学補償シートを熱で収縮させ、発生した収縮応力で全面に張力を与え、張力ムラを解消し、「表示ムラ」を解消するものである。

(防眩フィルム、反射防止フィルム)

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムは、また防眩フィルム、反射防止フィルムへの適用が好ましく実施できる。LCD、PDP、CRT、EL等のフラットパネルディスプレイの視認性を向上する目的で、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムの片面または両面に防眩層、反射防止層の何れかあるいは両方を付与することができる。このような機能を付与したフィルムは防眩フィルム、反射防止フィルムと呼ばれ、防眩層と反射防止層の両方を具備したものを防眩性反射防止フィルムと呼ぶ。一般的に防眩フィルムならば透明支持

体と防眩層から構成され、反射防止フィルムならば透明支持体上に単層から複数層の光干渉層から成る反射防止層が最表面に設けられ、必要に応じてハードコート層、防眩層が支持体と光干渉層の間に設けられる。

透明支持体としては、LCD用途には本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが好ましく、さらにはセルロースアシレートであり、特にセルロースアセテートが好ましい。本技術の防眩、反射防止フィルムをLCDに用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面やディスプレイ内部の空気との界面に配置する。セルローストリアセテートは偏光板の偏光子を保護する保護フィルムに用いられるため、本技術の防眩、反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコスト、ディスプレイの薄手化の観点で好ましい。

以下に、まず好ましい防眩フィルム、反射防止フィルムの実施態様を記述する。

(態様A1) 非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムと少なくとも1層の屈折率が1.38から1.49の含フッ素樹脂からなる低屈折率層を含む防眩性反射防止フィルムにおいて、該セルロースアシレートフィルムと低屈折率層の間に屈折率が1.57から2.00であるバインダを含む防眩層を有することを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

(態様A2) 前記本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムと防眩層の間に少なくとも1層のハードコート層を有することを特徴とする態様A1に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A3) 前記含フッ素樹脂からなる低屈折率層が熱または電離放射線硬化性を有することを特徴とする態様A1、2に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A4) 前記防眩層がマト微粒粒子と電離放射線硬化性樹脂を含むバインダから成ることを特徴とする態様A3に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A5) 前記防眩層において、マト微粒粒子と電離放射線硬化性樹脂を含むバインダとの屈折率差が0.05未満であることを特徴とする態様A4に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A6) 前記防眩層において、前記マト微粒粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ であることを特徴とする態様A4に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A7) 前記防眩層において、前記1.57から2.00の屈折率を有するバインダが高屈折率モノマーと3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとの混合物の熱または電離放射線硬化物であることを特徴とする態様A4に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A8) 前記防眩層において、前記1.57から2.00の屈折率を有するバインダがAl、Zr、Zn、Ti、In、Snから選ばれる金属の酸化物超微粒粒子と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとの混合物の熱または電離放射線硬化物であることを特徴とする態様A4に記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A9) 前記含フッ素樹脂からなる低屈折率層が動摩擦係数0.03から0.15、且つ水に対する接触角が 90° から 120° であることを特徴とする態様A4から態様A8までに記載の防眩性反射防止フィルム。

(態様A10) 態様A1から9に記載した防眩性反射防止フィルムを、偏光板における偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

(態様A11) 態様A1から9に記載の防眩性反射防止フィルムまたは態様A10に記載の防眩性反射防止偏光板の反射防止層をディスプレイの最表面に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

(態様A12) 屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有する反射防止膜であって、高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性基を有するポリマーを35乃至95体積%含むことを特徴とする態様1に記載の反射防止膜。

(態様A13) 高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有する態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A14) 高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有する態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A15) 高屈折率層の無機微粒粒子が、1.80乃至2.80の屈折率を有する態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A16) 高屈折率層が塗布により形成された層であり、アニオン性基を有するポリマーが層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成されたポリマーである態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A17) 低屈折率層が、含フッ素樹脂からなり、熱または電離放射線硬化性を有することを特徴とする態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A18) 低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒粒子を50乃至95質量%およびポリマーを5乃至50質量%含み、該無機微粒粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒粒子間にマイクロボイドが形成されている層である態様A12に記載の反射防止膜。

(態様A19) 態様A12~18の反射防止膜の表面に凹凸形状を有し、低屈折率層および高屈折率層の膜厚が実質的に均一であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

(態様A20) 態様A19の防眩性反射防止フィルムにおいて、透明支持体上に支持体よりも屈折率の低い層を少なくとも一層設ける工程と、外部からの圧力により該透明支持体の少なくとも片面に表面凹凸を形成する工程をこの順序に実施することにより、防眩性反射防止フィルムを製造する方法。

(態様A21) 態様A12~20の反射防止フィルムを、偏光板の片面または両面に、偏光子の保護フィルムとして、あるいは保護フィルムの表面に張り合わせるフィルムとして具備した偏光板。

(態様A22) 態様A21の偏光板を、少なくとも片面の最表面に配置された低屈折率層が視認側となるように配置したことを特徴とする画像表示装置。

本技術の防眩、反射防止フィルムには、必要に応じてハードコート層を設けることができる。ハードコート層、これについては前述したが、更に構成を含め述べると用

いる化合物は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、架橋構造を有していることが好ましい。架橋構造を有するポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを電離放射線または熱により架橋するのが好ましい。

二つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロロヘキサジエジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが含まれる。

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、塗布後、電離放射線または熱による重合反応により硬化させる必要がある。

二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本技術において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる必要がある。

フィルムに防眩性を付与する手段としては、①可視光を散乱する粒径のマット粒子をバインダ中に分散して表面凹凸を有する防眩層を形成する方法、②エンボスやサンドブラスト等により支持体表面に凹凸を付与する方法、③塗布組成物の相分離構造により表面に凹凸を付与する方法等、様々な手法が公開特許公報にて公開されているが、一般的には①のマット粒子をバインダ中に分散する方法で実用化されている。本技術においては、①のマット粒子を用いる方法、②のエンボスにより表面凹凸を付

与する方法が好ましく用いられる。反射防止層を有しないか単層である場合は、①が好ましく、2層以上である場合は②が好ましい。

防眩層の形成には、表面凹凸形成による防眩性付与の目的で、樹脂化合物からなるバインダに加えて樹脂または無機化合物からなる微粒子(マット剤)が用いられる。平均粒径は1.0から10.0 μm が好ましく、1.5から5.0 μm がより好ましい。また、防眩層のバインダ膜厚よりも小さい粒径の微粒子が、該微粒子全体の50%未満であることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法により測定できるが、分布は粒子数分布に換算して考える。防眩層膜厚は0.5乃至10 μm が好ましく、1乃至5 μm がより好ましい。

防眩層を形成するために用いる樹脂バインダには、上記ハードコート層を形成するために用いられる素材が膜強度、透明性の観点から好ましく用いられる。

反射防止層と組み合わせる場合には、さらに上記ハードコート素材に加えて、高屈折率モノマーまたは高屈折率無機微粒子を併用することで層の屈折率を1.58から2.00まで高くすることにより、反射防止性能を向上することができる場合がある。高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。高屈折率無機微粒子の例には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。微粒子の例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO等が挙げられる。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全重量の10乃至90質量%であることが好ましく、20乃至80質量%であると更に好ましい。

エンボスにより支持体表面に凹凸を付与する場合には、複数層の光学干渉層全てを形成した後に表面凹凸を形成するのが好ましい。表面凹凸を形成した後にウェット塗布にて複数の光学干渉層を形成すると、凹に塗布液が溜まることにより発生する各層の膜厚ムラのために反射防止性能の著しい悪化を引き起こし、好ましくない。全光学干渉層を形成した後にエンボス処理することにより、光学干渉層の膜厚が実質的に均一になる。ここで、実質的に均一とは、中心膜厚 $\pm 3\%$ 以内であることを意味する。

反射防止フィルムには、光学薄膜による光干渉の原理に基づいて設計された膜厚、屈折率、層構成となるように低屈折率層の単層、あるいは低屈折率層と高屈折率層の複数層から構成される反射防止層を設ける。ここで低屈折率層、高屈折率層とは、それぞれ支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層、支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する層を指し、いずれも反射防止の対象となる光の波長オーダー以下の膜厚を有する。このような非常に薄い膜厚を有する層は光学薄膜と呼ばれ、反射防止膜や反射膜等、光干渉の原理に基づいた光学機能層とし

て様々な用途に実用化されている。

反射防止層としては、低屈折率層、高屈折率層がそれぞれ下記式(1)、(2)を満足することが好ましい。

$$\text{式(1)} \quad m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$$

$$\text{式(2)} \quad n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3$$

式中、mは正の奇数(一般に1)、nは正の整数であり、 n_1 、 n_2 はそれぞれ低屈折率層、高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 、 d_2 はそれぞれ低屈折率層、高屈折率層の膜厚である。

低屈折率層には、屈折率が1.38~1.49までのものが、膜強度と屈折率のバランスを兼ね備えた素材として選択できる。具体的には、特開平11-38202、特開平11-326601等で開示されるような光の散乱を生じない程粒径が小さな微粒子間に空気の間隙を有する低屈折率層や、熱または電離放射線により架橋する含フッ素化合物が好ましく用いられる。架橋性のフッ素高分子化合物としてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン)等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられる。

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内に予め架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388および特開平10-147739に記載されている。

また上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレンジリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸

ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

高屈折率層には、上記防眩層を高屈折率化するとき好ましく用いられる素材が同様に用いられる。好ましい屈折率範囲は1.60~2.20であり、好ましい膜厚範囲は5~300nmであり、上記数式(2)に従って設計された屈折率、膜厚とする。

ハードコート層、防眩層、反射防止層の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、米国特許2941898号、米国特許3508947号、米国特許3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

本技術の防眩フィルム、反射防止フィルムは、防眩層、反射防止層の形成前または形成後に何らかの手段により支持体の裏面を酸処理することにより、LCDを始めとする各用途に用いられる偏光板の製造において、偏光子の保護フィルムとして片面若しくは両面に直接偏光子と貼り合わせることができる。

特にLCDの広視野角化のために液晶を封入したセルと偏光板との間に位相差フィルムを配置する場合には、セルの両面に配置される偏光板のうち、視認側に用いられる偏光板の空気界面側の保護フィルムに防眩フィルムまたは反射防止フィルムを、その反対面でありセルと偏光子の間となる面に位相差フィルムをそれぞれ偏光子の両面に保護層として貼り合わせて用いることができる。このような構成の偏光板は、従来の偏光板と同等の厚みでありながら広視野角、低反射といった機能を付与することが可能であり、高機能LCD用途に極めて好ましい。

(偏光板)

次に、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが好ましく適用できる偏光板について、その適用例を記載する。

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムは、偏光板用の保護膜として好ましく用いることができる。偏光板は一般に、基材フィルムに二色性物質を吸着、配向させて作成された偏光膜の少なくとも片面に保護膜を貼合して製造される。基材フィルムに使用されるポリマーとしては、ポリビニルアルコール(以下、PVA)系ポリマーが一般的である。二色性物質としてはヨウ素あるいは、二色性染料が単独、あるいは組み合わせて用いられる。保護膜としては、低複屈折性、透明性、適度な透湿性、寸度安定性等の物性が求められ、従来はセルロースアセテートフィルムが広く用いられ、その作製において塩素系有機溶媒であるメチレンクロライドを使用しており、環境保全の観点でその改良が望まれている。本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムは、その作製に際して非塩素系溶媒で流延しフィルム化すること

で、これらの改良したものである。

ここで偏光膜に用いるPVAは通常、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のように酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性、偏光性、耐熱、耐湿性等の観点から80～100mol%が好ましく、90～100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、フィルム強度や耐熱、耐湿性、延伸性などから1000～10000が好ましく、1500～5000が特に好ましい。また、PVAのシンジオタクチシチーについては特に限定されず、目的に応じ任意の値をとることもできる。

PVAを染色、延伸して偏光膜を得る手順には、原反となるPVAフィルムを乾式または湿式で延伸した後、ヨウ素あるいは二色性染料の溶液に浸漬する方法、ヨウ素あるいは二色性染料の溶液中でPVAフィルムを延伸し配向させる方法、ヨウ素あるいは二色性染料にPVAフィルムを浸漬後、湿式または乾式で延伸し配向させる方法などがある。また、PVA原反を溶液製膜法により製膜する際、PVA溶液中に二色性物質をあらかじめ含有させる手法もとることができる。

代表的な偏光板の湿式延伸による製造法を以下に述べる。まず、原反PVAフィルムを水溶液で予備膨潤する。次いで二色性物質の溶液に浸漬し、二色性物質を吸着させる。さらにホウ酸等のホウ素化合物の水溶液中で進行方向に一軸延伸する。必要に応じ色味調整浴、硬化浴等をこの後に設けても良い。ある程度乾燥したところでPVA等の接着剤を用い保護膜を貼合する。さらに乾燥して偏光板が得られる。

予備膨潤液中には、各種有機溶媒、無機塩、可塑剤、ホウ酸類等を水溶液中に添加してもよい。

染色液は、二色性物質としてヨウ素を用いる場合を例にすると、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液を用いる。ヨウ素は0.1～20g/リットル、ヨウ化カリウムは1～100g/リットル、ヨウ素とヨウ化カリウムの重量比は1～100が好ましい。染色時間は30～5000秒が好ましく、液温度は5～50℃が好ましい。染色液中にホウ素化合物等PVAを架橋する化合物を含有させることも好ましい。延伸浴中のホウ素化合物は、ホウ酸が特に好ましい。ホウ酸濃度は、好ましくは1～200g/リットルであり、さらに好ましくは10～120g/リットルである。延伸浴には、ホウ素化合物の他にヨウ化カリウム等の無機塩、各種有機溶媒、あるいは二色性染料等を含むことができる。色味調整浴、硬化浴には二色性染料のほか、ヨウ化カリウム等の無機塩、ホウ素化合物等を必要に応じ含有させる。

PVAの延伸工程としては、上に例示した如く連続フィルムの進行方向に張力を付与し、進行方向にフィルムを延伸、配向させる方法が一般的であるが、いわゆるテ

ンター方式等の延伸手段でフィルムの幅手方向に張力を付与し、幅手方向に配向させる方法も適用可能である。延伸は一軸方向に3倍以上行うことが好ましく、4.5倍以上がより好ましい。偏光膜の使用目的により二軸延伸を行ってもよい。延伸後の膜厚は特に限定されないが、取り扱い性、耐久性、経済性の観点より、5～100μmが好ましく、10～40μmがより好ましい。延伸時の温度は延伸条件によって異なるが、通常10～250℃である。100℃以上の温度で乾式延伸する場合は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、予め延伸したフィルムを染色する前には、100℃以上の温度で結晶化処理を行うことが好ましい。

染色方法としては上に例示した浸漬法だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、既に述べた液層吸着のみでなく、寄贈による吸着も必要に応じ行うことができる。二色性色素で染色することも好ましい。二色性色素の具体例としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。又、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。二色性分子の代表的なものとしては、例えばシー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ72、シー・アイ・ダイレクト・レッド28、シー・アイ・ダイレクト・レッド39、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド83、シー・アイ・ダイレクト・レッド89、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット48、シー・アイ・ダイレクト・ブルー67、シー・アイ・ダイレクト・ブルー90、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59、シー・アイ・アシッド・レッド37等が挙げられ、さらに特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開200048105号、特開200065205号、特開平7-261024号、の各公報記載の色素等を挙げることができる。特に、シー・アイ・ダイレクト・レッド28(コンゴレッド)は古くよりこの用途に好ましいとして知られている。これらの二色性分子は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。これらの二色性分子は2種以上を配合することにより、各種の色相を有する偏光子を製造することができる。偏光子または偏光板として偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物(色素)や黒色を呈するように各種の二色性分子を配合したものが単板透過率、偏光率とも優れており好ましい。

偏光膜の耐熱、耐湿性を高める観点から、偏光膜の製造工程においてPVAに架橋させる添加物を含ませることが好ましい。架橋剤としては、米国再発行特許第232897号に記載のものが使用できるが、ホウ酸、ホウ砂が実用的に好ましく用いられる。また、亜鉛、コバルト、ジルコニウム、鉄、ニッケル、マンガン等の金属塩

を偏光膜に含有させることも、耐久性を高めることが知られており好ましい。これら架橋剤、金属塩は、上に述べた予備膨潤浴、二色性物質染色浴、延伸浴、硬化浴、色調整浴等のいずれの工程に含有させても良く、工程の順序は特に限定されない。保護膜と偏光膜を接着する接着剤としては特に限定はなく、PVA系、変性PVA系、ウレタン系、アクリル系等、知られているものを任意に用いることができる。接着層の厚みは0.01~20 μ mが好ましく、0.1~10 μ mがさらに好ましい。

さらに本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムは、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としても適用でき、該特許に記載されている各種の素材や処方さらには処理方法が適用できる。それらの技術については、特開2000-105445にカラーネガティブに関する記載が詳細に挙げられており、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが好ましく用いられる。またカラー反転ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としての適用も好ましく、特開平11-282119に記載されている各種の素材や処方さらには処理方法が適用できる。

15. 実施例

以下に実施例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

実施例. 1

(1-1) セルローストリアセテート溶液の作製
攪拌羽根を有する4000Lのステンレス性溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌・分散しつつ、セルローストリアセテート粉体(フレーク)を徐々に添加し、全体が2000kgになるように仕込んだ。なお、溶媒である酢酸メチルとブタノール、アセトン、メタノール、エタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。まず、セルローストリアセテートの粉末は、分散タンクに粉体を投入されタンク内を1300Paに減圧し、攪拌切断速度を最初は15m/sec(切断応力 5×10^4 kgf/m/sec²)の周速で攪拌するディソルバータイプの偏芯攪拌軸および、中心軸にアンカー翼を有して周速1m/sec(切断応力 1×10^4 kgf/m/sec²)で攪拌する条件下で30分間分散した。分散の開始温度は25℃であり、最終到達温度は48℃となった。分散終了後、高速攪拌は停止し、アンカー翼の周速を0.5m/secとしてさらに100分間攪拌し、セルローストリアセテートフレークを膨潤させた。膨潤終了までは窒素ガスでタンク内を0.12MPaになるように加圧した。この際のタンク内の酸素濃度は2vol%未満であり防爆上で問題のない状態を保った。またドープ中の水分量は0.2質量%以下であることを確認した。

・セルローストリアセテート(置換度2.82、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa·s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.5mmである粉体) 20質量部

・酢酸メチル 58質量部
・アセトン 5質量部
・メタノール 5質量部
・エタノール 5質量部
・ブタノール 5質量部
・可塑剤A(ジトリメチロールプロパンテトラアセテート) 1.2質量部
・可塑剤B(トリフェニルフォスフェート) 1.2質量部
・UV剤a:(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン) 0.2質量部
・UV剤b:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 0.2質量部
・UV剤c(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール) 0.2質量部
・C₁₂H₂₅OCH₂CH₂O-P(=O)- (OK) 2(剥離剤) 0.02質量部
・クエン酸(剥離剤) 0.02質量部
・微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)、モース硬度約7) 0.05質量部

なお、ここで使用したセルローストリアセテートは、残存酢酸量が0.01質量%以下であり、Caが0.05質量%、Mgは0.007質量%であり、さらにFeは5ppmであった。また6位アセチル基は0.95であり全アセチル中の32.2%であった。また、アセトン抽出分は11質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は0.5であり、分布の均一なものであった。また、イエローネスインドックスは0.3であり、ヘイズは0.08、透明度は93.5%であり、Tgは160℃、結晶化発熱量は6.2J/gであった。また、主溶媒である酢酸メチルは、溶解性パラメーターは19.6、誘電率6.68、酸素分率0.43、双極子モーメント1.61Dであり、分子量は74、沸点は57℃、I/O値は2.13であり、本技術の好ましい溶媒の範囲の溶媒である。さらに併用されるアセトンは、溶解性パラメーターは20.3、誘電率20.7、酸素分率0.28、双極子モーメント2.69Dであり、分子量は58、沸点は56℃、I/O値は1.08であり、本技術の好ましい溶媒の範囲の溶媒である。

(1-2) 溶解・濾過工程

膨潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリュ-押し出し機へ送液した。このときのスクリュ-1次圧は0.55MPaであった。スクリュ-は、冷媒を流通させるジャケットつきで、冷媒は3M社製フッ素ナートFC-77を用いて-80℃で送液した。冷媒は直膨式冷凍機によって冷却した。ジャケット内平均流速は2m/secとし、スクリュ-内部での溶液平均滞留時間は35秒であった。スクリュ-を出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により50℃まで加熱され、さらに2MPaの加圧下で160℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。さらに120℃まで温

度を下げて公称孔径 $10\mu\text{m}$ の焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は 1.5MPa 、2次圧は 1.2MPa とした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管はハステロイ合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

(1-3) 濃縮・濾過

このようにして得られたドープを 120°C で常圧のタンク内でフラッシュさせて、蒸発した溶剤を凝縮器で回収分離した。フラッシュ後のドープの固形分濃度は、22質量%となった。なお、凝縮された溶剤は仕込み工程の溶剤として再利用すべく回収工程に回された（回収は蒸留工程と脱水工程などにより実施されるものである）。フラッシュタンクには中心軸にアンカー翼を有して周速 0.5m/sec で攪拌して脱泡を行った。タンク内のドープの温度は 53°C であり、タンク内の平均滞留時間は50分であった。このドープを採集して 50°C で測定した剪断粘度は剪断速度 $0.1(\text{sec}^{-1})$ で $55(\text{Pa}\cdot\text{s})$ であった。つきに、このドープは弱い超音波照射することによって泡抜きを実施した。脱泡したドープは 1.5MPa に加圧した状態で、最初公称孔径 $5\mu\text{m}$ の焼結金属フィルターを通過させ、ついで同じく $2.5\mu\text{m}$ の焼結金属フィルターを通過させた。それぞれの1次圧、1.5、1.2であり、2次圧はそれぞれ1.0、0.8MPaであった。濾過後のドープの温度は 50°C に調整して2000リットルのステンレス製のストックタンク内に貯蔵した。ストックタンクは中心軸にアンカー翼を有して周速 0.3m/SEC で常時攪拌された。このセルローストリアセテート溶液（ドープ）を113とした。

(1-4) 流延工程

続いてストックタンク内のドープは、1次増圧用のギアポンプで高精度ギアポンプの1次側圧力が 0.8MPa になるようにインバーターモーターによりフィードバック制御を行った。高精度ギアポンプは容積効率99.2%、吐出量の変動率0.5%以下の性能であった。また、吐出圧力は 1.5MPa であった。

流延ダイは、幅が1.8mであり共流延用に調整したフィードブロックを装備して、主流のほかに両面にそれぞれ積層して3層構造のフィルムを成形できるようにした装置を用いた。そして、完成したセルローストリアセテートの膜厚がそれぞれ $5\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ となるように、それぞれのダイ突出口のセルローストリアセテートドープの流量を調整した（この試料を試料101とした。さらに流量を調整して完成したセルローストリアセテートの膜厚がそれぞれ $3\mu\text{m}$ 、 $34\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ として総厚 $40\mu\text{m}$ とした試料を試料102とし、完成したセルローストリアセテートの膜厚がそれぞれ $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ として総厚 $120\mu\text{m}$ とした試料を試料103とした。さらに完成したセルローストリアセテートの膜厚がそれぞれ $2\mu\text{m}$ 、 $78\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ として総厚 $100\mu\text{m}$ とした試料を試料104とした。）。外層に供給するドープはストックタンクより取り出し、静止型混合器を介して添加剤（微粒子（二酸化ケイ素（粒径 20nm ）0.1質量部と酢酸メチル1質量部からなる混合物）を混合し、所定の流量になる

ように1次増圧ギアポンプ、高精度ギアポンプを用いてフィードブロックに供給した。またUV剤c（2（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール約0.1質量部）については、UV吸収分析装置により配管内のUV吸収剤濃度を測定し、その結果に基づいてUV剤cを添加液の流量を調整し所定のUV吸収性能を実現した。

ダイ、フィードブロック、配管はすべて 50°C に保温した。ダイはコートハンガータイプのダイであり、厚み調整ボルトが 20mm ピッチに設けられており、ヒートボルトによる自動厚み調整機構を具備しているものを使用した。このヒートボルトは予め設定したプログラムにより高精度ギアポンプの送液量に応じたプロファイルを設定することもでき、製膜工程内に設置した赤外線厚み計のプロファイルに基づいた調整プログラムによってフィードバック制御も可能な性能を有するものである。流延エッジ部 20mm を除いたフィルムで 50mm 離れた任意の2点の厚み差は $1\mu\text{m}$ 以内であり、幅方向厚みの最大最小値の差は $3\mu\text{m/m}$ 以下となるように調整した。また、各層の平均厚み精度は両外層が $\pm 2\%$ 以下、主流が $\pm 1\%$ 以下に制御され、全体厚みは $\pm 1.5\%$ 以下に調整した。

ダイの1次側には減圧するためのチャンバーを設置した。この減圧チャンバーの減圧度は流延ビードの前で $1\sim 1000\text{mPa}$ の圧力差を印加できるようになっていて、流延ダイスピードに応じて調整が可能なのである。流延の際に、ビードの長さが $5\sim 40\text{mm}$ になるような圧力差に設定した。またチャンバーの温度は流延部周囲のガスの凝縮温度よりも高く設定できる機構を具備したものであった。

(1-5) 流延ダイ

ここで、ダイの材質は析出硬化型のステンレス鋼であり、熱膨張率が $2\times 10^{-5}(\text{C}^{-1})$ 以下の素材であり、電解質水溶液での強制腐食試験で SUS316 と略同等の耐腐食性を有する素材を使用した。また、メチレンクロライド、メタノール、水の混合液に3ヶ月浸漬しても気液界面にビッツィングが生じない耐腐食性を有する素材を使用した。さらに、鋳造後1ヶ月以上経時したものを研削加工することとし、セルローストリアセテートの面状の一定化を保った。流延ダイおよびフィードブロックの接液面の仕上げ精度は表面粗さで $1\mu\text{m}$ 以下、真直度はいずれの方向にも $1\mu\text{m/m}$ 以下であり、スリットのクリアランスは自動調整により $0.5\sim 3.5\text{mm}$ まで調整可能であった。ダイリップ先端の接液部の角部分について、Rはスリット全巾に亘り $50\mu\text{m}$ 以下になるように加工した。ダイ内部での剪断速度は $1\sim 5000(1/\text{sec})$ の範囲であった。さらにダイのスリット端には流出するドープが、局所的に乾燥固化することを防止するために、ドープを可溶化する溶剤である酢酸メチルをビード端部とスリットの気液界面に片側で 0.5ml/分 で供給した。この液を供給するポンプの脈動率は5%以下であった。

(1-6) 金属支持体

続いて、ダイから突出された3層共流延用のドープは、支持体として幅2.1mで長さが15mのステンレス製のエンドレスバンドを利用した。そして、バンドの厚み

は1.5mmであり、表面粗さは0.05 μ m以下になるように研磨したものを使用した。材質はSUS316製であり、十分な耐腐食性と強度を有するものとした。バンドの全体の厚みムラは0.5%以下であった。バンドは2個のドラムにより駆動するタイプを用い、その際のバンドのテンションは15トン/mに調整し、バンドとドラムとの相対速度差が0.01m/分以下となるものであった。また、バンド駆動の速度変動は0.5%以下であった。また1回転の中方向の蛇行は1.5mm以下に制限するようにバンドに両端位置を検出して制御した。また、流延ダイ直下における支持体表面のドラム回転に伴う上下方向の位置変動は200 μ m以下にした。バンド巾に対して流延巾の比率は89%である。

流延部のドラムは支持体を冷却するように内部に冷媒を循環させる設備を有している。また、他方のドラムが乾燥のための熱を供給するために熱媒体が通水できるものである。それぞれの熱媒の温度は10℃と50℃とした。この際流延直前の支持体中央部の表面温度は30℃であった。両端の温度差は6℃以下であった。ドラムからバンドへの総括伝熱係数は500kcal/m²・hr・℃になるように熱媒の流量を調整した。

なお、ドラムを直接流延支持体とすることも可能なものであり、この場合には回転ムラが0.2mm以下の精度で回転させた。ドラムにおいても表面の平均粗さは0.01 μ m以下であり、クロム鍍金処理により十分な硬度と耐久性を有したものである。

ドラム、バンドのいずれにおいても表面欠陥はあってはならないものであり、50 μ m以上のピンホールは皆無であり、10～50 μ mのピンホールは1個/m²以下、10 μ m以下のピンホールは2個/m²以下である支持体を使用した。

(1-7) 流延乾燥

バンド上に流延されたドープは、最初に平行流の乾燥風を送り乾燥した。乾燥する際の乾燥風からのドープへの総括伝熱係数は24kcal/m²・hr・℃であった。乾燥風の温度はバンド上部で140℃、下部で100℃とした。それぞれのガスの飽和温度は-10℃および-6℃であった。支持体上での乾燥雰囲気における酸素濃度は5vol%に保持した。

流延後5秒間は送風装置により乾燥風が直接ドープに当たらないようにして流延ダイ直近の静圧変動を1mPa以下に抑制した。ドープ中の溶剤比率が乾量基準で150質量%になった時点で流延支持体からフィルムとして剥離した。この時の剥離テンションは10kgf/mであり、支持体速度に対して剥ぎ取り速度は1.15倍に設定した。また、剥ぎ取ったフィルムの表面温度は30℃であった。支持体上での乾燥速度は平均60質量%乾量基準溶剤/分であった。乾燥して発生した溶剤ガスは凝縮装置に導かれ、-10℃で液化し、回収して仕込み用の溶剤として再利用した。溶剤を除去された乾燥風は再度加熱して乾燥風として再利用された。その際に、溶剤に含まれる水分量を0.15%以下に調整して再利用した。

(1-8) テンター搬送・乾燥工程条件

剥ぎ取られたフィルムは、クリップを有したテンターで両端を固定されながら乾燥ゾーン内を搬送され、乾燥風

により乾燥した。テンターの駆動はチェーンで行い、そのスプロケットの速度変動は0.5%以下であった。また、乾燥風温度は140℃であり、乾燥風からの総括伝熱係数は70kcal/m²・hr・℃であった。乾燥風のガス組成は-30℃の飽和ガス湿度とした。テンター内での平均乾燥速度は120質量%乾量基準溶剤/分であった。テンターの出口ではフィルム内の残留溶剤の量は15質量%以下であった。テンター内では搬送しつつ幅方向に延伸も行った。テンター入り口より出口に至る延伸率は5%とした。テンター内の延伸率はテンター噛み込み部から10mm以上離れた部分における実質延伸率の差異が10%以下であり、かつ20mm離れた任意の2点の延伸率の差異は5%以下であった。ベース端のうちテンターで固定している長さの比率は70%とした。また、テンタークリップの温度は50℃を超えないように冷却しつつ搬送した。テンター部分で蒸発した溶剤は-30℃の温度で凝縮させ液化して回収した。溶剤に含まれる水分量を0.15質量%以下に調整して再利用した。テンター出口から30秒以内に両端の耳切りを行った。ロータリーカッターにより両側50mmの耳をカットし、カットした耳はカッターブローによりクラッシャーに風送されて平均80mm²程度のチップに粉碎した。このチップは再度仕込み原料としてセルローストリアセテートフレックと共に仕込み工程で原料として利用した。テンター部の乾燥雰囲気における酸素濃度は5vol%に保持した。

(1-9) 後乾燥工程条件

前述した方法で得られた耳切り後のセルローストリアセテートフィルムは、ローラー搬送ゾーンで高温乾燥した。この時、フィルム表面温度を最高140℃としてローラー搬送テンションは2kgf/mm²として、最終的に残留溶剤量が0.3質量%になるまでの約10分間、乾燥した。該ローラーのラップ角度は、90度および180度を用いた。該ローラーの材質はアルミ製であり、表面にはハードクロム鍍金を施した。ロールの表面形状はフラットなものとブラストによりマット化加工したものとを用いた。ローラーの回転による振れは全て50 μ m以下であった。また、テンション1.0kgf/mm²でのローラー撓みは0.5mm以下となるように選定した。

搬送中のフィルム帯電率は、常時1.5kV以下になるように工程中に強制除電装置(除電バー)を設置した。乾燥風に含まれる溶剤ガスは吸着剤を用いて吸着回収除去した。吸着剤はシリカゲルおよび活性炭であり、脱着は乾燥窒素を用いて行った。回収した溶剤は水分量0.15質量%以下に調整して仕込み溶剤として再利用する。乾燥風には溶剤ガスの他、可塑剤、UV吸収剤、その他の高沸点物がふくまれるので冷却除去する冷却器およびブレッドソーバーでこれらを除去して再製循環使用した。そして、最終的に屋外排出ガス中のVOCは10ppm以下となるよう、吸脱着条件を設定した。また、全蒸発溶剤の内凝縮法で回収する溶剤量は90質量%であり、残りの大部分は吸着回収により回収した。

(1-10) 後処理、巻取り条件

乾燥後のセルローストリアセテートフィルムは、30℃以下に冷却して両端30mmの耳切りを行いさらにフィルムの両端にナーリングを行った。ナーリングは片側か

らエンボス加工を行うことで付与し、ナーリングする巾は10mmであり、最大高さは平均厚みよりも平均5 μ m高くなるように押し圧を設定した。ナーリングの直前のフィルム温度は150℃であり、ナーリング直後の温度は80℃以下に調整して実施した。

このようにして得られたセルローストリアセテートフィルム試料101(厚さ80 μ m)の最終巾は、1450mmとなった。巻き芯の径は180mm巻き始めテンションは2.0kgf/mm²であり、巻き終わりが0.8kgf/mm²になるように長手方向に徐々にテンションを増加させるテンションパターンとした。巻き取り全長は5200mである。また、巻き取りロールにプレスロールを押し圧10kgf/m設定した。巻き取り時のフィルムの温度は25℃、含水量は0.8質量%、残留溶剤量は0.25質量%であった。全工程を通して平均乾燥速度は20質量%乾量基準溶剤/分であった。また巻き緩み、シワもなく、10Gでの衝撃テストにおいても巻きずれが生じなかった。また、ロール外観も良好であった。以上の工程で作製された本技術のセルローストリアセテートフィルムを試料101とした。この試料101のロールを25℃、55%RHの貯蔵ラックに1ヶ月間保管して、さらに上記と同様に検査した結果、いずれも有意な変化は認められなかった。さらにロール内においても接着も認められなかった。なお試料102及び103についても、試料101と同様に後処理と巻き取り処理を実施して、幅1450mmで巻き取り長がそれぞれ4500mと3000mのナーリングしたロールフィルムを得た。

(1-11) 評価と結果

(1) 溶液の安定性

(1-3)で得られたろ過、濃縮後のドープを採取し、30℃で静置保存したまま観察し以下のA、B、C、Dの4段階に評価した。

A: 20日間経時でも透明性と液均一性を示す。

B: 10日間経時まで透明性と液均一性を保持しているが、20日で少し白濁が見られる。

C: 液作製終了時では透明性と均一な液であるが、一日経時するとゲル化し不均一な液となる。

D: 液は膨潤・溶解が見られず不透明性で不均一な溶液状態である。

(2) フィルム面状

フィルムを目視で観察し、その面状を以下の如く評価した。

A: フィルム表面は平滑である。

B: フィルム表面は平滑であるが、少し異物が見られる。

C: フィルム表面に弱い凹凸が見られ、異物の存在がはっきり観察される。

D: フィルムに凹凸が見られ、異物が多数見られる。

(3) フィルムの耐湿熱性

試料1gを折り畳んで15ml容量のガラス瓶に入れ、温度90℃、相対湿度100%条件下で調湿した後、密閉した。これを90℃で経時して10日後に取り出した。フィルムの状態を目視で確認し、以下の判定をした。

A: 特に異常が認められない

B: かすかな分解臭が認められる

C: かなりの分解臭が認められる

D: 分解臭と分解による形状の変化が認められる

得られたセルローストリアセテートフィルム試料101は、溶液の安定性はAであり、フィルム面状もA、フィルム引裂試験では403gであり、フィルムの耐折試験では130であり、耐湿熱性はAであり、すべて優れたものであった。また、残存酢酸量は、0.01質量%以下であり、Caを0.05質量%、Mgを0.01質量%含有し、セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り80 μ m \pm 1.5 μ mであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0.2%以下であることを確認した。また試料101は、ヘイズが0.3%、透明度が92.7%、傾斜幅は19.6nm、限界波長は392.7nm、吸収端は374.1nm、380nmの吸収は2.4%であり、Reは1.8nm、Rthは52.2nmであり、分子配向軸は1.4°、弾性率は長手方向が3.54GPa、幅方向が3.4GPa、抗張力は長手方向が140GPa、幅方向が141GPa、伸長率は長手方向が43%、幅方向が49%であり、キシミ値は0.65、動摩擦係数は0.51、アルカリ加水分解性はAであり、カール値は25%RHで+0.2、55%RHで+0.9であり、85%RHで+1.9であり、ウェットでは+3.8であった。また、含水率は0.17質量%であり、残留溶媒量は0.09質量%であり、透湿度は483g/m²、熱収縮率は長手方向が-0.09%であり幅方向が-0.08%であり、高温寸度評価では長手方向が+0.12%であり幅方向が+0.17%であった。また異物はリントが0.5個/mであった。また、輝点は、0.01mm~0.02mmが15個、0.02~0.05mmが6個、0.05mm以上はなかった。これらは、光学用途に対しては優れた特性を有するものであった。

また、セルローストリアセテートフィルム試料102は、フィルム面状もA、フィルム引裂試験では230gであり、フィルムの耐折試験では46であり、耐湿熱性はAであり、すべて優れたものであった。また、残存酢酸量は、0.005質量%以下であり、Caを0.05質量%、Mgを0.01質量%含有し、セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り40 μ m \pm 1.0 μ mであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0.2%以下であることを確認した。

また試料102は、ヘイズが0.2%、透明度が92.8%、傾斜幅は19.3nm、限界波長は393.5nm、吸収端は374.9%、Reは1.9nm、Rthは31.8nmであり、分子配向軸は0.5°、弾性率は長手方向が3.69GPa、幅方向が3.5GPa、抗張力は長手方向が90GPa、幅方向が92GPa、伸長率は長手方向が40%、幅方向が51%であり、キシミ値は0.64、動摩擦係数は0.49、アルカリ加水分解性はAであり、カール値は25%RHで+0.5、85%RHで+3.2であった。また、含水率は1.8質量%であり、残留溶媒量は0.06質量%であり、透

湿度は252 g/m²、熱収縮率は長手方向が-0.07%であり幅方向が-0.06%であり、高温寸度評価では長手方向が+0.09%であり幅方向が+0.13%であった。また、輝点は、0.01mm~0.02mmが13個、0.02~0.05mmが5個、0.05mm以上はなかった。また異物はリントが0.4個/mであった。これらは、光学用途に対しては優れた特性を有するものであった。特にセルロースアセレートフィルムの薄膜化による光学機器の軽量化に有利なフィルムである。

さらにセルローストリアセレートフィルム試料103は、フィルム面状もA、フィルム引裂試験では620gであり、フィルムの耐折試験では160であり、耐湿熱性はAであり、ヘイズは0.3%であり、すべて優れたものであった。また、残存酢酸量は、0.03質量%以下であり、Caを0.05質量%、Mgを0.01質量%含有し、含水量は1.8質量%(25℃、60%RH)であった。セルローストリアセレートフィルムの厚さは、全領域に渡り120μm±2.0μmであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0.3%以下であることを確認した。また、輝点は、0.01mm~0.02mmが10個、0.02~0.05mmが6個、0.05mm以上はなかった。

また、試料104は試料101と試料103の中間の特性を有するものであった。

実施例 2 (比較技術)

(2-1) セルローストリアセレート溶液の作製
攪拌羽根を有する4000Lのステンレス製溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌・分散しつつ、セルローストリアセレート粉体(フレーク)を徐々に添加し、全体が2000kgになるように仕込んだ。なお、溶媒であるメチレンクロライド、メタノール、エタノール及びブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。まず、セルローストリアセレーターの粉末は、分散タンクに粉体を投入されタンク内を1300Paに減圧し、攪拌切断速度を最初は15m/secの周速で攪拌するディゾルバータイプの偏芯攪拌軸および、中心軸にアンカー翼を有して周速1m/secで攪拌する条件下で30分間分散した。分散の開始温度は20℃であり、最終到達温度は35℃となるように外部から冷却をした。分散終了後、高速攪拌は停止し、アンカー翼の周速を0.5m/secとしてさらに100分間攪拌し、セルローストリアセレートフレークを膨潤させた。ドープ中の水分量は0.1質量%であることを確認した。

・セルローストリアセレート(置換度2.83、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.5mmである粉体) 20質量部

・メチレンクロライド 63質量部
・メタノール 5質量部
・エタノール 5質量部
・ブタノール 5質量部
・可塑剤A(ジベンタエリスリトールヘキサセテート) 1.2質量部
・可塑剤B(トリフェニルフォスフェート) 1.2質量部
・UV剤a : (2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン) 0.2質量部
・UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 0.2質量部
・UV剤c(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール) 0.2質量部
・C₁₂H₂₅OCH₂CH₂OP(=O)(OK)2 0.4質量部
・微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)、モース硬度約7) 0.05質量部

(2-2) 溶解・濾過工程

膨潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリー-押し出し機へ送液した。このときのスクリー1次圧は0.5MPaであった。スクリーは、30℃の水を用いて通水した。ジャケット内平均流速は2m/secとし、スクリー内部での溶液平均滞留時間は35秒であった。スクリーを出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により35℃まで加熱され、さらに1.1MPaの加圧下で110℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。そして実施例1と同一のろ過を実施した。すなわち、公称孔径10μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は1.5MPa、2次圧は1.2MPaとした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管は Hastelloy 合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

(2-3) 濃縮・濾過

このようにして得られたドープを110℃で常圧のタンク内でフラッシュさせて、蒸発した溶剤を凝縮器で回収分離した。フラッシュ後のドープの固形分濃度は、22.5質量%となった。なお、凝縮された溶剤は仕込み工程の溶剤として再利用すべく回収工程に回された(回収は蒸留工程と脱水工程などにより実施されるものである)。フラッシュタンクには中心軸にアンカー翼を有して周速0.5m/secで攪拌して脱泡を行った。タンク内のドープの温度は35℃であり、タンク内の平均滞留時間は50分であった。このドープを採取して35℃で測定した剪断粘度は剪断速度0.1(sec⁻¹)で39(Pa・s)であった。つぎに、このドープは弱い超音波照射することで泡抜きを実施した。泡抜きしたドープは1.5MPaに加圧した状態で、最初公称孔径5μmの焼結金属フィルターを通過させ、ついで同じく2.5μmの焼結金属フィルターを通過させた。それぞれの1次圧、

1. 5、1. 2であり、2次圧はそれぞれ1. 0、0. 8MPaであった。濾過後のドープの温度は35℃に調整して2000リットルのステンレス製のストックタンク内に貯蔵した。ストックタンクは中心軸にアンカー翼を有して周速0. 3m/secで常時攪拌された。

(2-4) 流延

実施例1の(1-4)流延において配管温度を50℃から35℃に変更する以外は、実施例(1-4)と全く同様に流延した。なお、厚さは、80μm、40μm及び120μmのそれぞれを作製し、試料201、202及び203とした。

(2-5) 流延ダイ

実施例1の試料101の(1-5)流延と全く同様の流延ダイを用いた。

(2-6) 流延支持体

実施例1の試料101の(1-6)流延支持体と全く同様の流延支持体を用いた。

(2-7) 流延乾燥

実施例1の試料101の(1-7)流延乾燥と全く同様に実施した。

(2-8) テンター搬送・乾燥工程条件

実施例1の試料101の(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件と全く同様に実施した。

(2-9) 後乾燥工程条件

実施例1の試料101の(1-9)後乾燥工程条件と全く同様に実施した。

(2-10) 後処理、巻取り条件

実施例1の試料101の(1-10)後処理、巻取り条件と全く同様に実施した。

得られたセルローストリアセテートフィルムを試料201とした。なおこの時の巻き幅は1450mmであり、長さは試料201では4500mとした。試料102および103にかえて(2-1)セルローストリアセテート溶液を用いて同様にして作製した試料202については7000m、さらに試料203は2900mとした。

(2-11) 評価と結果

得られたセルローストリアセテートフィルムは、溶液の安定性はAであった。

また試料201は、フィルム面状はA、フィルム引裂試験では386gであり、フィルムの耐折試験では115であり、耐湿熱性はAであり優れたものであった。また、残存酢酸量は、0. 1質量%以下であり、Caを0. 05質量%、Mgを0. 01質量%含有するものであった。セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り80μm±1. 8μmであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0. 5%以下であることを確認した。

さらにヘイズは0. 3%、透明度が92. 4%、傾斜幅は21. 4nm、限界波長は394. 7nm、吸収端は374. 1nm、380nmの吸収は2. 0%であり、Reは2. 9nm、Rthは57. 9nmであり、分子配向軸は1. 8°、弾性率は長手方向が3. 69GPa、幅方向が3. 55GPa、抗張力は長手方向が141GPa、幅方向が131GPa、伸長率は長手方向が47%、

幅方向が47%であり、キシミ値は0. 60、動摩擦係数は0. 64、アルカリ加水分解性はAであり、カール値は25%RHで-2. 4、55%RHで-2. 3であり、85%RHで-3. 5であり、ウェットでは-1. 5であった。また、含水率は0. 16質量%であり、残留溶媒量は0. 08質量%であり、透湿度は516g/m²、熱収縮率は長手方向が-0. 13%であり幅方向が-0. 10%であり、高湿寸度評価では長手方向が+0. 11%であり幅方向が+0. 21%であった。また異物はリントが1. 3個/mであった。これらは、光学用途に対しては優れた特性を有するものであった。

また、セルローストリアセテートフィルム試料202は、フィルム面状もA、フィルム引裂試験では210gであり、フィルムの耐折試験では53であり、耐湿熱性はAでありすべて優れたものであった。また、残存酢酸量は、0. 008質量%以下であり、Caを0. 05質量%、Mgを0. 01質量%含有していた。セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り40μm±1. 0μmであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0. 3%以下であることを確認した。

また試料202は、ヘイズが0. 2%、透明率が92. 3%、傾斜幅は18. 9nm、限界波長は394. 1nm、吸収端は374. 6nm、Reは2. 1nm、Rthは32. 8nmであり、分子配向軸は0. 5°、弾性率は長手方向が3. 67GPa、幅方向が3. 45GPa、抗張力は長手方向が91GPa、幅方向が94GPa、伸長率は長手方向が42%、幅方向が49%であり、キシミ値は0. 62、動摩擦係数は0. 55、アルカリ加水分解性はAであり、カール値は25%RHで+0. 6、85%RHで+3. 1であった。また、含水率は1. 8質量%であり、残留溶媒量は0. 07質量%であり、透湿度は263g/m²、熱収縮率は長手方向が-0. 09%であり幅方向が-0. 05%であり、高湿寸度評価では長手方向が+0. 08%であり幅方向が+0. 11%であった。また異物はリントが0. 9個/mであった。これらは、光学用途に対しては優れた特性を有するものであった。

さらにセルローストリアセテートフィルム試料203は、フィルム面状もA、フィルム引裂試験では580gであり、フィルムの耐折試験では175であり、耐湿熱性はAであり、Reは11nm、又ヘイズは0. 4%であり、すべて優れたものであった。また、残存酢酸量は、0. 007質量%であり、Caを0. 05質量%、Mgを0. 01質量%含有し、残留溶媒は0. 07質量%であり、含水量は1. 9質量%(25℃、60%RH)であった。セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り120μm±2. 0μmであった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が0. 3%以下であることを確認した。

以上のごとく、本技術の溶媒以外であるメチレンクロライドを用いて作製したセルローストリアセテートフィルムは、その特性において、本技術の非塩素系有機溶媒と

ほぼ同等であった。しかし、ロールを保管している密閉された倉庫の臭気を確認したところ、メチレンクロライドの臭気をはっきりと確認され、その環境安全性を考慮すると好ましくないものと言える。但し、大量に保管されたセルローストリアセテートフィルムについての特殊なケースであり、その保管条件を十分注意し、ガスを回収することで問題を回避することは可能である。

実施例 3 (比較)

実施例 1 の試料 101 の (1-1) において、セルローストリアセテートを置換度 2.45、粘度平均重合度 290、含水率 0.5 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 230 mPa・s、平均粒子径 1.3 mm であって標準偏差 0.4 mm である粉体に変更する以外は、実施例 1 と全く同様にして比較用のセルローストリアセテートフィルム試料 301 を作製した。

試料 301 を実施例 1 の評価方法に従って評価したところ、次の通りであった。

試料 301 は、溶液の安定性は A であったがであり、フィルム面状が B、フィルム引裂試験では 285 g であり、フィルムの耐折試験では 86 であり、耐湿熱性は C であり、Re は 16 nm、又ヘイズは 0.9% であり、劣るものであった。なお、残存酢酸量は、0.04 質量% であり、Ca を 0.06 質量%、Mg を 0.02 質量% 含有し、残留溶媒は 0.04 質量% であり、含水量は 2.6 質量% (25℃、60% RH) であった。セルローストリアセテートフィルムの厚さは、全領域に渡り 80 μm ± 1.5 μm であった。この時、長さ方向のトップ、中間部とラストのそれぞれについて、さらにその幅方向の両端部と中央部の評価を実施し、そのデータは誤差が 0.5% 以下であることを確認した。

以上から、本技術ではセルロースアシレートの水酸基の置換度を小さいと、液安定性に劣ることまたフィルムの耐折試験では 86 であり、耐湿熱性は C と劣ることが明らかであり、本技術のセルロースアシレートが有用であることが明らかである。

実施例 4

実施例 1 の試料 101 の (1-1) において、セルローストリアセテートを下記の本技術のセルロースアシレートに変更し、実施例 1 と全く同様にして本技術のセルローストリアシレートフィルム試料 401 ~ 409 を作製した。

試料 401 ~ 409 を実施例 1 の評価方法に従って評価したところ、試料 101 と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレート溶液及びフィルムを得ることができた。

試料 401 : セルローストリアセテート (置換度 2.60、粘度平均重合度 380、含水率 0.4 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 360 mPa・s、平均粒子径 1.4 mm であって標準偏差 0.4 mm である粉体、残存酢酸量 0.01 質量% 以下、Ca が 0.01 質量%、Mg は 0.006 質量%、Fe は 0.05 ppm、6 位アセチル基は 0.89 であり全アセチル中の 34%、アセトン抽出分は 14 質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は 1.4、イエローネスイン

デックスは 0.4、ヘイズは 0.9、透明度は 92.7%、Tg は 152℃、結晶化発熱量は 3.1 J/g。)

試料 402 : セルローストリアセテート (置換度 2.83、粘度平均重合度 350、含水率 0.3 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 350 mPa・s、平均粒子径 1.0 mm であって標準偏差 0.3 mm である粉体、残存酢酸量 0.01 質量% 以下、Ca が 0.008 質量%、Mg は 0.004 質量%、Fe は 0.8 ppm、6 位アセチル基は 0.85 であり全アセチル中の 30%、アセトン抽出分は 9 質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は 0.8、イエローネスインデックスは 0.6、ヘイズは 0.06、透明度は 94.2%、Tg は 155℃、結晶化発熱量は 4.9 J/g。)

試料 403 : セルローストリアセテート (置換度 2.86、粘度平均重合度 280、含水率 0.4 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 315 mPa・s、平均粒子径 1.2 mm であって標準偏差 0.4 mm である粉体、残存酢酸量 0.01 質量% 以下、Ca が 0.01 質量%、Mg は 0.05 質量%、Fe は 2 ppm、6 位アセチル基は 0.94 であり全アセチル中の 33%、アセトン抽出分は 6 質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は 0.7、イエローネスインデックスは 1.0、ヘイズは 0.4、透明度は 94.2%、Tg は 162℃、結晶化発熱量は 5.8 J/g。)

試料 404 : セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度 2.45、プロピオネート置換度 0.25 で全置換度は 2.70、粘度平均重合度 320、含水率 0.3 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 275 mPa・s、平均粒子径 1.3 mm であって標準偏差 0.4 mm である粉体、残存酢酸量およびプロピオン酸量は共に 0.05 質量% 以下、Ca が 0.012 質量%、Mg は 0.07 質量%、Fe は 5 ppm、6 位アセチル基及びプロピオニル基はそれぞれ 0.70 と 0.17 であり全置換基の 33%、アセトン抽出分は 7 質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は 0.9、イエローネスインデックスは 1.3、ヘイズは 0.2、透明度は 93.6%、Tg は 157℃、結晶化発熱量は 4.3 J/g。)

試料 405 : セルロースアセテートブチレート (アセチル置換度 2.39、ブチレート置換度 0.45 で全置換度は 2.84、粘度平均重合度 340、含水率 0.4 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 295 mPa・s、平均粒子径 1.3 mm であって標準偏差 0.4 mm である粉体、残存酢酸量およびブタン酸量は共に 0.03 質量% 以下、Ca が 0.005 質量%、Mg は 0.004 質量%、Fe は 5 ppm、6 位アセチル基及びプロピオニル基の総和はそれぞれ 0.72 と 0.20 であり全置換基の 32%、アセトン抽出分は 14 質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は 1.3、イエローネスインデックスは 0.9、ヘイズは 0.5、透明度は 92.9%、Tg は 153℃、結晶化発熱量は 3.9 J/g。)

試料 406 : セルロースアセテートプロピオネートブ

チレート（アセチル置換度2.46でありプロピオネート置換度0.20、ブチレート置換度0.09であり全置換度は2.75、粘度平均重合度390、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度320mPa・s、平均粒子径1.6mmであって標準偏差0.5mmである粉体、残存酢酸量とプロピオン酸およびブタン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.006質量%、Mgは0.005質量%、Feは4ppm、6位アセチル基とプロピオニル基及びブチロイル基はそれぞれ0.73、0.7と0.7でありで全置換基の32%、アセトン抽出分は6質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.2、イエローネスインデックスは0.7、ヘイズは0.4、透明度は95.3%、Tgは150℃、結晶化発熱量は3.7J/g。）

試料407：セルロースアセテートプロピオネートラウレート（アセチル置換度2.42でありプロピオネート置換度0.18、ラウレート置換度0.08で全置換度は2.68、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度290mPa・s、平均粒子径1.2mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量とプロピオン酸およびラウリン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.005質量%、Mgは0.003質量%、Feは5ppm、6位アセチル基とプロピオニル基及びラウロイル基はそれぞれ0.77、0.08と0.04であり全置換基の33%、アセトン抽出分は7質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.1、イエローネスインデックスは0.9、ヘイズは0.6、透明度は92.6%、Tgは149℃、結晶化発熱量は4.4J/g。）

試料408：セルロースアセテートバレロイル（アセチル置換度2.58でありバレロイル置換度0.20で全置換度は2.78、粘度平均重合度330、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量とバレリン酸は共に0.02質量%以下、Caが0.006質量%、Mgは0.004質量%、Feは3ppm、6位アセチル基とバレロイル基はそれぞれ0.84と0.08であり全置換基の33%、アセトン抽出分は8質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.0、イエローネスインデックスは0.7、ヘイズは0.4、透明度は93.8%、Tgは150℃、結晶化発熱量は4.6J/g。）

試料409：セルロースアセテートベンゾエート（アセチル置換度2.55でありベンゾイル置換度0.10で全置換度は2.65、粘度平均重合度290、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度320mPa・s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量と安息香酸は共に0.03質量%以下、Caが0.005質量%、Mgは0.003質量%、Feは4ppm、6位アセチル基と安息香酸基はそれぞれ0.82と0.06であり全置換基の33%、アセトン抽出分は9質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.3、イエローネスインデックスは0.5、ヘイズは0.6、透明度は93.4%、Tgは153℃、結晶化発熱量は5.2J/g。）

実施例5

実施例1の試料101の(1-1)において、酢酸メチル、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノールを以下に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルローストリアセテートフィルム試料501~521を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が1000mとなるスケールで実施した。

試料501~521を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルローストリアセテートフィルムであった。数字は質量部を表す。

試料501：酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール/ブタノール=55/10/5/5/3/2

試料502：酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール/ブタノール=45/20/5/5/3/2

試料503：酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール/ブタノール=35/30/5/5/3/2

試料504：酢酸メチル/アセトン/エタノール/シクロヘキサン/ブタノール=50/20/5/3/2

試料505：酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール=55/15/5/5

試料506：酢酸メチル/アセトン/エタノール=65/15

試料507：酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール=60/10/5/5

試料508：酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール/ブタノール=60/10/3/2/5

試料509：酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/エタノール=60/10/5/5

試料510：酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール=50/10/10/5/5

試料511：酢酸メチル/1,3ジオキソラン/メタノール/エタノール=50/20/5/5

試料512：酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール=50/10/10/5/5

試料513：酢酸メチル/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール/シクロヘキサン=50/10/10/5/2/3

試料514：ギ酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール=50/10/10/5/5

試料515：ギ酸メチル/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン=50/10/5/5/5/5

試料516：アセトン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール=55/10/10/5

試料517：アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール=45/20/10/5

試料518：アセトン/1,3ジオキソラン/エタノール/ブタノール=45/20/10/5

試料519：1,3ジオキソラン/シクロヘキサノン

／アセトン／メタノール／ブタノール＝35／20／10／5／5／5

試料520 : 1、3ジオキソラン／アセト酢酸メチル／ブタノール＝55／20／5

試料521 : 1、3ジオキソラン／アセトン／エタノール／水＝53／20／5／2

実施例6

実施例1の試料101の(1-1)において、セルローストリアセテートを下記のセルロースアシレートに変更し、かつ酢酸メチル、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノールを以下に変更すること、以外は実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料601～606を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が1000mとなるスケールで実施した。

試料601～606を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

試料601

セルロースアセテートプロピオネート : アセチル置換度2.45、プロピオネート置換度0.25で全置換度は2.70、粘度平均重合度320、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 275mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量およびプロピオン酸量は共に0.05質量%以下、Caが0.012質量%、Mgは0.07質量%、Feは5ppm、6位アセチル基及びプロピオニル基はそれぞれ0.70と0.17であり全置換基の33%、アセトン抽出分は7質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は0.9、イエローネスインデックスは1.3、ヘイズは0.2、透明度は93.6%、Tgは157℃、結晶化発熱量は4.3J/g。
溶媒 : 試料501 : 酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール／ブタノール＝55／10／5／5／3／2

試料602

セルロースアセテートブチレート : アセチル置換度2.39、ブチレート置換度0.45で全置換度は2.84、粘度平均重合度340、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 295mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量およびブタン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.005質量%、Mgは0.004質量%、Feは5ppm、6位アセチル基及びブチロイル基はそれぞれ0.72と0.20であり全置換基の32%、アセトン抽出分は14質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.3、イエローネスインデックスは0.9、ヘイズは0.5、透明度は92.9%、Tgは153℃、結晶化発熱量は3.9J/g。

溶媒 : 酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール／ブタノール＝55／10／5／5／3／2

試料603

セルロースアセテートプロピオネート : アセチル置換度

2.45、プロピオネート置換度0.25で全置換度は2.70、粘度平均重合度320、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 275mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量およびプロピオン酸量は共に0.05質量%以下、Caが0.012質量%、Mgは0.07質量%、Feは5ppm、6位アセチル基及びプロピオニル基はそれぞれ0.70と0.17であり全置換基の33%、アセトン抽出分は7質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は0.9、イエローネスインデックスは1.3、ヘイズは0.2、透明度は93.6%、Tgは157℃、結晶化発熱量は4.3J/g。
溶媒 : 酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／エタノール／ブタノール＝60／10／3／2／5

試料604

セルロースアセテートブチレート : アセチル置換度2.33、ブチレート置換度0.45で全置換度は2.78、粘度平均重合度340、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 295mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量およびブタン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.005質量%、Mgは0.004質量%、Feは5ppm、6位アセチル基及びプロピオニル基はそれぞれ0.75と0.16であり全置換基の33%、アセトン抽出分は14質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.3、イエローネスインデックスは0.9、ヘイズは0.5、透明度は92.9%、Tgは153℃、結晶化発熱量は3.9J/g。

溶媒 : 酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／エタノール／ブタノール＝60／10／3／2／5

試料605

セルロースアセテートプロピオネートブチレート : アセチル置換度2.46でありプロピオネート置換度0.20でブチレート置換度0.09であり全置換度は2.75、粘度平均重合度390、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 320mPa・s、平均粒子径1.6mmであって標準偏差0.5mmである粉体、残存酢酸量とプロピオン酸およびブタン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.006質量%、Mgは0.005質量%、Feは4ppm、6位アセチル基とプロピオニル基及びブチロイル基はそれぞれ0.76、0.07と0.04であり全置換基の32%、アセトン抽出分は6質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.2、イエローネスインデックスは0.7、ヘイズは0.4、透明度は95.3%、Tgは150℃、結晶化発熱量は3.7J/g。

溶媒 : 試料501 : 酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール／ブタノール＝55／10／5／5／3／2

試料606

セルロースアセテートプロピオネートラウレート : アセチル置換度2.42でありプロピオネート置換度0.18でラウレート置換度0.08であり全置換度は2.68、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 290mPa・s、平均粒子径1.2mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量とプロピオン酸およびラウリン酸量は共に0.03質量%以下、Caが0.005

質量%、Mgは0.003質量%、Feは5ppm、6位アセチル基とプロピオニル基及びラウロイル基はそれぞれ0.80、0.06と0.03であり全置換基の33%、アセトン抽出分は7質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.1、イエローネスインデックスは0.9、ヘイズは0.6、透明度は92.6%、Tgは149℃、結晶化発熱量は4.4J/g。

溶媒 : 酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール/ブタノール=60/10/3/2/5

試料607

セルロースアセテートバレロイル : アセチル置換度2.58でありバレロイル置換度0.20であり全置換度は2.78、粘度平均重合度330、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 305mPa・s、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量とバレリン酸は共に0.02質量%以下、Caが0.006質量%、Mgは0.004質量%、Feは3ppm、6位アセチル基とバレロイル基はそれぞれ0.08と0.12であり全置換基の33%、アセトン抽出分は8質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.0、イエローネスインデックスは0.7、ヘイズは0.4、透明度は93.8%、Tgは150℃、結晶化発熱量は4.6J/g。

溶媒 : 1、3ジオキソラン/シクロヘキサノン/アセトン/メタノール/ブタノール=35/20/10/5/5/5

試料608

セルロースアセテートベンゾエート : アセチル置換度2.55でありベンゾイル置換度0.10で全置換度は2.65、粘度平均重合度290、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 320mPa・s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量と安息香酸は共に0.03質量%以下、Caが0.005質量%、Mgは0.003質量%、Feは4ppm、6位アセチル基と安息香酸基はそれぞれ0.83と0.05であり全置換基の33%、アセトン抽出分は9質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.3、イエローネスインデックスは0.5、ヘイズは0.6、透明度は93.4%、Tgは153℃、結晶化発熱量は5.2J/g。

溶媒 : 1、3ジオキソラン/シクロヘキサノン/アセトン/メタノール/ブタノール=35/20/10/5/5/5

実施例7

実施例1の試料101の(1-1)において、可塑剤A及び可塑剤Bを下記の可塑剤(可塑剤種類と量を記載)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料701~712を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が150mとなるスケールで実施した。

試料701~712を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

試料701 : トリフェニルフォスフェート/ジフェニ

ルビフェニルフォスフェート=0.8/1.6

試料702 : トリス(トリイソプロピルフェニル)フォスフェート/ジオクチルフタレート=1.2/1.2

試料703 : トリブチルフォスフェート=2.4

試料704 : o-アセチルクエン酸トリブチル=2.4

試料705 : エチルフタリルエチルグリコレート/トリフェニルフォスフェート=1.6/0.8

試料706 : ジ(2-エチルヘキシル)フタレート=2.4

試料707 : ジペンタエリスリトールヘキサアセテート=2.4

試料708 : ジペンタエリスリトールテトラアセテートジブチレート=2.4

試料709 : グリシドールヘキサアセテート=2.4

試料710 : ジグリセロールテトラアセテート=2.4

試料711 : ソルビタントリアセテート=2.4

試料712 : トリフェニルフォスフェート/ジフェニルビフェニルフォスフェート/ジトリメチロールプロパントラアセテート=0.4/0.4/1.6

実施例8

実施例1の試料101の(1-1)において、UV剤a、UVbを下記のUV剤(UV剤種類と量を記載)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料801~805を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が1000mとなるスケールで実施した。

試料801~805を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

試料801

UV剤 : 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン / 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール / 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール=0.15/0.15/0.1

試料802

UV剤 : 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール / ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] / トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] =0.1/0.1/0.1

試料803

UV剤 : 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール / ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] / トリエチレングリコール-ビス

〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕 = 0.15/0.15/0.15

試料804

UV剤 : 1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕 / 2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン / 2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕 = 0.2/0.1/0.1

試料805

UV剤 : N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン / トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト = 0.2/0.2

実施例9

実施例1の試料101の(1-1)において、 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)(OK)_2$ およびクエン酸(剥離剤)を下記の剥離剤(剥離剤種類と量を記載)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料901~907を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が1000mとなるスケールで実施した。

試料901~907を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

試料901

剥離剤 : $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6\}_2-P(=O)-OH$ / 酒石酸 = 0.01/0.02

試料902

剥離剤 : $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ / シュウ酸 = 0.02/0.02

試料903

剥離剤 : トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム/クエン酸 = 0.02/0.005

試料904

剥離剤 : クロロ酢酸/クロル安息香酸 = 0.02/0.005

試料905

剥離剤 : 4-メチルフタル酸/酒石酸 = 0.025/0.005

試料906

剥離剤 : アスパラギン酸/グルタミン = 0.02/0.01

試料907

剥離剤 : アスパラギン酸アンモニウム/グルタミン = 0.02/0.01

実施例10

実施例1の試料101の(1-2)溶解・ろ過工程を、下記の工程(10-2)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム

試料1001を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が150mとなるスケールで実施した。試料1001を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

(10-2) 溶解・濾過工程

膨潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリュ一押し出し機へ送液した。このときのスクリュ一1次圧は0.55MPaであった。スクリュ一は、シリコンオイルを流通させるジャケットつきで、加熱ヒーターにより200℃で加熱した。ジャケット内平均流速は1m/secとし、スクリュ一内部での溶液平均滞留時間は120秒であった。スクリュ一を出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により50℃まで加熱され、さらに2MPaの加圧下で130℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。さらに120℃まで温度を下げて公称孔径10μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は1.5MPa、2次圧は1.2MPaとした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管はハステロイ合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

実施例11

実施例1の試料101の(1-4)流延工程を、下記の流延工程(11-4)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料1101を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が1000mとなるスケールで実施した。試料1101を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

(11-4) 流延

続いてストックタンク内のドープは、1次増圧用のギアポンプで高精度ギアポンプの1次側圧力が0.8MPaになるようにインバーターモーターによりフィードバック制御を行った。高精度ギアポンプは容積効率99.2%、吐出量の変動率0.5%以下の性能であった。また、吐出圧力は1.5MPaであった。

流延ダイは、幅が1.8mであるフィードブロックを装備した装置を用いた。そして、完成したセルローストリアセテートの膜厚が80μmとなるように、ダイ突出口のセルローストリアセテートドープの流量を調整した。流延ダイの直前に静止型混合器を介して添加剤(微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm) 0.1質量部と酢酸メチル1質量部からなる混合物)を混合し、所定の流量になるように1次増圧ギアポンプ、高精度ギアポンプを用いてフィードブロックに供給した。さらにUV剤c(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール 0.2質量部)を添加した。ダイ、フィードブロック、配管はすべて50℃に保温した。ダイはコートハンガー

タイプのダイであり、厚み調整ボルトが20mmピッチに設けられており、ヒートボルトによる自動厚み調整機構を具備しているものを使用した。このヒートボルトは予め設定したプログラムにより高精度ギアポンプの送液量に応じたプロファイルを設定することもでき、製膜工程内に設置した赤外線厚み計のプロファイルに基づいた調整プログラムによってフィードバック制御も可能な性能を有するものである。流延エッジ部20mmを除いたフィルムで50mm離れた任意の2点の厚み差は1μm以内であり、幅方向厚みの最大最小値の差は3μm/m以下となるように調整した。また、各層の平均厚み精度は両外層が±2%以下、主流が±1%以下に制御され、全体厚みは±1.5%以下に調整した。ダイの1次側には減圧するためのチャンバーを設置した。この減圧チャンバーの減圧度は流延ビードの前後で1~1000mPaの圧力差を印加できるようになっていて、流延ダイスピードに応じて調整が可能なものである。その際に、ビードの長さが5~40mmになるような圧力差に設定した。またチャンバーの温度は流延部周囲のガスの凝縮温度よりも高く設定できる機構を具備したものであった。

実施例 12

実施例1の試料101の(1-6)流延支持体、(1-7)流延乾燥工程を及び(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件、下記の(12-6)流延支持体、(12-7)流延乾燥工程及び(12-8)テンター搬送・乾燥工程条件に変更する以外は、実施例1と全く同様に本技術のセルロースアシレートフィルム試料1201を作製した。なお、実施スケールは、流延巻取りフィルム長が3000mとなるスケールで実施した。更に膜厚が40μm、100μm、120μmとなるように、同様に試料1202、1203、1204を作製した。試料1201~1204を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム引裂試験、フィルムの耐折試験、耐湿熱性、Re、及びヘイズを有するセルロースアシレートフィルムであった。溶媒に記載の数字は質量部を表す。

(12-6) 流延支持体

ダイから突出された3層共流延用のドーブは、支持体として直径が3m、幅2.1mの鋼製のドラムを利用し流延された。表面はニッケル鍍金およびハードクロムメッキを行った。ドラムの表面粗さは0.01μm以下になるように研磨したものを使用し、50μm以上のピンホールは皆無であり、10~50μmのピンホールは1個/m²以下、10μm以下のピンホールは2個/m²以下である支持体を使用した。この時、ドラムの周速度が80m/分となるようにドラムの回転数を設定した。また回転フレは、200μm以下であり、回転ムラは2%以下であった。

(12-7) 流延乾燥

続いて、ドラム上で320°回転して冷却されゲル化したセルロースアシレートドーブは、そのゲル化フィルムとして剥ぎ取られた。また、剥ぎ取ったフィルムの表面温度は0℃であった。この時の剥離テンションは

10kgf/mであり、支持体速度に対して剥ぎ取り速度は1.15倍に設定した。

(12-8) テンター搬送・乾燥工程条件

剥ぎ取られたフィルムは、ピンクリップを有したテンターで両端を固定されながら乾燥ゾーン内を搬送され、乾燥風により乾燥した。テンターの駆動はチェーンで行い、そのスプロケットの速度変動は0.5%以下であった。支持体上での乾燥速度は平均200質量%乾量基準溶剤/分であった。乾燥風温度は140℃であり、乾燥風からの総括伝熱係数は70Kcal/m²・hr・℃であった。乾燥風のガス組成は-30℃の飽和ガス濃度とした。テンター内での平均乾燥速度は120質量%乾量基準溶剤/分であった。テンターの出口ではフィルム内の残留溶剤の量は15質量%以下であった。テンター内では搬送しつつ幅方向に延伸も行った。テンター入り口より出口に至る延伸率は5%とした。テンター内の延伸率はテンター噛み込み部から10mm以上離れた部分における実質延伸率の差異が10%以下であり、かつ20mm離れた任意における2点の延伸率の差異は5%以下であった。ベース端のうちテンターで固定している長さの比率は70%とした。また、テンタークリップの温度は50℃を超えないように冷却しつつ搬送した。テンター部分で蒸発した溶剤は-30℃の温度で凝縮させ液化して回収した。溶剤に含まれる水分量を0.15質量%以下に調整して再使用した。テンター出口から30秒以内に両端の耳切りを行った。ロータリーカッターにより両側50mmの耳をカットし、カットした耳はカッターブローによりクラッシャーに風送されて平均80mm²程度のチップに粉碎した。このチップは再度仕込み原料としてセルローストリアセテートフレックと共に仕込み工程で原料として利用した。

実施例 13

(13-1) セルローストリアセテートの作製

実施例1の試料101において、(1-1)セルローストリアセテート溶液の作製において、W000-65384実施例4のレーターデーション上昇剤(0.56質量部)を追添加し、さらに(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件において幅方向に延伸20%となるように実施する以外は、試料101と全く同様に本技術のセルロースアシレートフィルム試料1301を作製した。なお、該セルローストリアセテートの厚みは5μm、90μm、5μmの3層共流延の層からなり総厚みを100μmとした。

作製した試料1301のセルローストリアセテートフィルム(光学補償シート)について、波長550nmにおけるReレーターデーション値およびRthレーターデーション値を測定した。また、自動複屈折計(KOBR-21ADH、王子計測機器(株))で軸ずれ角度を測定した。各々の測定は幅方向10点で行い、平均値を求めた。遅相軸角度については標準偏差も求めた。Re, Rth, 軸ズレ, 軸ずれ標準偏差は、それぞれ20nm, 110nm, 0.4°, 0.3°であった。

(13-2) 光学異方性層の形成

実施例13-1で作製したセルローストリアセテート

フィルム試料1301を、1.5Nの水酸化カリウム溶液(40℃)に5分間浸漬した後、0.5Nの硫酸で30℃、30秒中和し、30℃の純水で5分間水洗し、100℃で2分間乾燥した。このセルローストリアセートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、68mN/mであった。

次にアルカリ処理された該セルローストリアセートフ

ィルム上に、下記の組成の塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。続いて、このセルロースアセートフィルムの遅相軸(波長632.8nmで測定)と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

配向膜塗布液組成

| | |
|--|--------|
| 特開平9-152509記載のポリビニルアルコール(化22)のポリマーNo.1 | 20質量部 |
| 水 | 360質量部 |
| メタノール | 120質量部 |
| グルタルアルデヒド(架橋剤) | 1.0質量部 |

前述の配向膜上に、特開平7-306317記載の円盤状(液晶性)化合物(化2)41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm²高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重ねさせた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成したセルローストリアセートフィルム試料1302を作製した。波長550nmで測定した光学異方性層のR_eレターデーション値は38nmであった。また、円盤面とセルロースアセートフィルム面との間の角度(傾斜角)は平均で40°であった。

(13-3) 偏光板試料の作製

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例13-1で作成したセルローストリアセートフィルム試料1301を、その遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセートフィルム(フジタックTD80U、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行

い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

更に、実施例13-2で作製した光学補償シート試料1302を同偏光板のセルロースアセートフィルム側にその遅相軸が互いに平行となるように粘着剤を介して貼り合わせた。このようにして偏光板の試料1303を作製した。

(13-4) ベンド配向液晶セルの作製

I T O (酸化インジウム) 電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップにΔnが0.1396の液晶性化合物(Z L I 1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

作製したベンド配向セルを挟むように、13-3で作製した偏光板試料1303を二枚貼り付け液晶表示装置1304を作製した。偏光板の光学異方性層がセル基板に對面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比として、測定機(EZ-Contrast160D、E L D I M社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。その結果を下表に示す。優れた上下及び左右の視野角を有する表示装置が得られることが確認された。

| 液晶表示装置 | 視野角(コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲) | | |
|--------|--------------------------------|-----|-----|
| | 上 | 下 | 左右 |
| 試料1304 | 80° | 80° | 80° |

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

実施例. 14

(14-1) セルローストリアセートの作製

実施例1の試料101において、(1-1)セルローストリアセート溶液の作製において、W000-65

384実施例4のレターデーション上昇剤(0.7質量部)を追添加し、さらに(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件において幅方向に延伸20%となるように実施する以外は、試料1401と全く同様にして本技術のセルロースアセレートフィルム試料1401作製した。なお、該セルロースアセレーートの厚みは5 μ m、40 μ m、5 μ mの3層共流延の層からなり総厚みを50 μ mとした。

作製したセルロースアセレートフィルム試料1401について、光学特性を測定した。ここで、光学特性は、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。Reは8nmであり、Rthは80nmであった。続いて作製したセルロースアセレートフィルム試料1401を、2.0Nの水酸化カリウム溶液(25℃水/イソプロパノール:8/2質量比)に3分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセレートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、40mN/mであった。このセルロースアセレートフィルム上に、下記の組成の配向膜塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセレートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。ここで配向膜塗布液組成は、特開平9-152509記載の化22のポリマーNo.1(20質量部)、水(360質量部)、メタノール(120質量部)、グルタルアルデヒド(架橋剤)(1.0質量部)の溶液であった。

(14-2) 光学異方性層の形成

前述の配向膜上に、特開平7-306317記載の円盤状(液晶性)化合物(化2)41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセレートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセレートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6のワイヤーバーで塗布した。これを130℃の恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60℃の雰囲気下で120W/cm²高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シート試料1402を作製した。

波長550nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は43nmであった。また、円盤面とセルロースアセレートフィルム面との間の角度(傾斜角)は平均で42°であった。

(14-3) 偏光板試料の作製

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例14-2で作成した試料1402を試料1401が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルロースアセレートフィルム(フジタックTD80U、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と試料1402との遅相軸とは平行になるように配置した。このようにして偏光板試料1403を作製した。

(14-4) 液晶表示装置の作製

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(LC-20SD1、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに(14-3)で作製した偏光板1403を、試料1402が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付け液晶表示装置1404を作製した。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。このようにして作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果をしたの表に比較を含め記載した。本技術の非塩素系有機溶媒を用いたセルロースアセレートフィルムは優れた上下及び左右の視野角特性を有しかつ光漏れのない優れたものであった。

(14-5) 比較例

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(LC-20SD1、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに市販の偏光板(HLC2-5618HCS、(株)サンリツ製)を、粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付け比較用の液晶表示装置1405を作製した。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。作製した液晶表示装置1405について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を下表に示す。

| 液晶表示装置 | 視野角 コントラスト比 ≥ 10 階調反転のない範囲 | | | バックライト点灯評価 |
|------------|------------------------------------|-----|------|------------|
| | 上 | 下 | 左右 | |
| 試料1404 | 70° | 45° | 160° | 光漏れなし |
| 試料1405(比較) | 15° | 25° | 37° | 額縁状に光漏れ |

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

なお、バックライト点灯時の光漏れについては、常温常湿でバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視にて評価した。

実施例 15

以下に好ましい位相差板を使用した実施例を記載するが、この範囲に限られるものではない。

(15-1) 位相差板の作製

実施例1の(1-1)において、溶媒混合液組成を以下に変更する延伸後の膜厚が101 μ mとなるように流延すること、また(1-9)の後乾燥工程で残留溶媒が2質量%とするように乾燥する以外は、実施例1と全く同様にして、本技術のセルローストリアセートフィルム(試料1501)を作製した。

- ・セルローストリアセート(置換度2.76、6位アセチル基0.92、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa \cdot sec、平均粒子径1.5 μ mであって標準偏差0.5 μ mである粉体) 20質量部
- ・酢酸メチル 60質量部
- ・アセトン 5質量部
- ・メタノール 5質量部
- ・エタノール 5質量部
- ・ブタノール 5質量部
- ・可塑剤A(ジトリメチロールプロパンテトラアセート) 0.4質量部
- ・可塑剤B(トリフェニルフォスフェート) 1.0質量部
- ・可塑剤C(ジフェニルビフェニルフォスフェート) 1.0質量部
- UV剤a : (2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン) 0.2質量部
- ・UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 0.2質量部
- ・トリベンジルアミン 0.40質量部
- ・トリス(*m*-メチルフェニルアミノ)トリアジン(レタセーション上昇剤) 0.7質量部
- ・C₁₂H₂₅OCH₂CH₂O-P(=O)-(OK)₂(剥離剤) 0.02質量部
- ・クエン酸(剥離剤) 0.02質量部

・微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)、モース硬度約7)

0.05質量部

次に、本技術の非塩素系有機溶媒で作製された残留溶剂量が2.0質量%のセルローストリアセート試料(試料1501)は、ロール延伸機を用いて縦一軸延伸処理をおこなった。ロール延伸機のロールは表面を鏡面処理した誘導発熱ジャケットロールを用い、各ロールの温度は個別に調整できるようにした。延伸ゾーンはケーシングで覆い130℃とした。延伸部の前のロールは徐々に130℃に加熱できるように設定した。L/W比は2.5となるように延伸間距離を調整した。延伸したときの延伸したときの応力は7.2kgf/mm²であった。延伸後は冷却して巻き取った。延伸倍率を測定したところ1.45倍であった。また、膜厚は101 μ mであった。作製した位相差板試料(試料1502)について光学特性を測定した。

Reは、115.7nm(450nm), 136.5nm(550nm), 142.3nm(590nm)であり、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 1.53$ 、また遅相軸のずれは ± 1.2 でその標準偏差は0.3であり、ヘイズは0.8であった。また各角度におけるReは、-40°で0.84nm(450nm), 1.20nm(750nm)であり、0°で0.85nm(450nm), 1.19nm(750nm)であり、20°で0.85nm(450nm), 1.19nm(750nm)であり、40°で0.84nm(450nm), 1.20nm(750nm)であった。これにより各角度に対して殆ど同一のReを示すことが確認された。

(15-2) 円偏光板の作製

保護膜(実施例15で得られたセルローストリアセート試料1501)、偏光膜および(15-1)で作製した位相差板試料(試料1502)を、この順に積層して円偏光板を得た。位相差板の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度は、45°に調整した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域(450~590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。円偏光板を反射型液晶パネルに実装し、測定機(EZ Contrast 160D、ELD IM社製)を用いて視野角特性を測定した。以下に結果を示す。作製した円偏光板を用いると、広い視野角が得られることが確認される。

| 円偏光板 | 視野角(コントラスト3) | |
|--------|--------------|------|
| | 上下 | 左右 |
| 試料1502 | 128° | 120° |
| 比較例 | 58° | 56° |

ここで表中の比較例として、以下のポリカーボネートからなる位相差板を作製した。すなわち、重量平均分子量10万のポリカーボネートを塩化メチレンに溶解して、17質量%溶液を得た。この溶液をガラス板上に、乾燥

膜厚が80 μ mとなるように流延し、室温で30分乾燥後、70℃で30分乾燥した。ポリカーボネートフィルムをガラス板から剥離し、158℃で4%延伸し、ポリカーボネートの延伸複屈折フィルムを得た。得られたポ

リカーボネートフィルム（位相差板）について、 Re 、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を測定した。 Re は、 147.8 nm (450 nm)、 137.5 nm (550 nm)、 134.9 nm (590 nm)であり、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 1.12$ を有するものであった。

このポリカーボネート位相差板を用いて、透明保護膜、偏光膜および比較例で作製した該ポリカーボネート位相差板を、この順に積層して円偏光板を得た。位相差板の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度は、 45° に調整した。得られた円偏光板を実施例と同様にして視野角特性を評価した。上下、左右ともにその視野角は著しく劣ることが明らかである。

実施例 16

ITO透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。二枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜（SE-7992、日産化学（株）製）を形成し、ラビング処理を行った。2.5 μm のスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、 117° の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間に、液晶（MLC-6252、メルク社製）を注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が 63° 、 Δnd の値が 198 nm のTN型液晶セルを作製した。

ITO透明電極を設けたガラス基板の側に、作製した位相差板（本技術の試料1502）を粘着剤を介して貼り付けた。その上に、さらに偏光板（表面がAR処理された保護膜を積層した偏光膜）を貼り付けた。

作製した反射型液晶表示装置に、1 kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1.5 V、黒表示4.5 Vとして目視で評価を行ったところ、白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。次に、測定機（E Z contrast 160 D、Eldim社製）を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が23であり、コントラスト比3となる視野角は、上下 120° 以上、左右 120° 以上であり優れたものであった。

実施例 17

ITO透明電極が設けられたガラス基板の上に、垂直配向膜形成ポリマー（LQ-1800、日立化成デュボンマイクロシステムズ社製）の溶液を塗布し、乾燥後、ラビング処理を行った。

反射板としてアルミニウムを蒸着したガラス基板の上に、作製した本技術の試料1502の位相差板を粘着剤で貼り付けた。さらに本技術の試料1502の位相差板の上に、スパッタリングによるSiO₂層を設け、その上にITO透明電極を設けた。透明電極の上に、垂直配向膜形成ポリマー（LQ-1800、日立化成デュボンマイクロシステムズ社製）の溶液を塗布し、乾燥後、本技術の試料1502の位相差板の遅相軸方向から 45° の方向にラビング処理を行った。7.6 μm のスペーサーを介して、二枚のガラス基板を、配向膜が向かい合うように重ねた。配向膜のラビング方向が反平行となるように、基板の向きを調節した。基板の間に、二色性色素

（NKX-1366、日本感光色素社製）2.0質量%と液晶（ZLI-2806、メルク社製）98.0質量%との混合物を、真空注入法により注入し、液晶層を形成した。

作製したゲストホスト反射型液晶表示素子のITO電極間に、1 kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1 V、黒表示10 Vでの透過率は、それぞれ65%、6%であった。白表示と黒表示との透過率の比（コントラスト比）は、11:1であった。また、上下左右でコントラスト比2:1が得られる視野角を測定したところ、上下、左右ともに 120° 以上であった。電圧を上昇、下降させながら透過率測定を行ったが、透過率-電圧の曲線にヒステリシスは観察されなかった。

実施例 18

（18-1）位相差板の作製

実施例 15の位相差板の作製において、三層共流延の膜厚が12 μm 、96 μm 、12 μm となるように作製した。この時12 μm の外層用ドーブは実施例 15の（1-1）のドーブを酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノールで10%希釈して用いた。この時希釈溶媒の比率は、実施例 1の（1-1）の溶液の比率と全く同一な組成とした。

実施例 1の（1-1）において、溶媒混合液組成を以下に変更する延伸後の膜厚が101 μm となるように流延すること、また実施例 1の（1-9）の後乾燥工程で残留溶媒が1質量%とするように乾燥する以外は、実施例 1と全く同様にして、本技術のセルローストリアセテートフィルム（試料1801）を作製した。

得られたフィルムを実施例 15の（1-1）と全く同様にして延伸した。延伸倍率を測定したところ1.45倍であった。また、膜厚は101 μm であった。得られた位相差板（試料1801）の光学特性、そのばらつきの変動を測定した。

Re は、116.2 nm (450 nm)、136.7 nm (550 nm)、142.2 nm (590 nm)であり、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 1.50$ 、450 nmでの Re の標準偏差は0.023、590 nmでの Re の標準偏差は0.020であった。

実施例 19

2軸性セルロースアシレートフィルムを利用する光学用途について、以下に詳細にその実施例を記述する。まず、本実施例に利用される評価方法について記載する。

（19-1）2軸セルロースアシレートフィルムの作製
実施例 1の（1-1）において、溶媒混合液組成を以下に変更する延伸後の膜厚が101 μm となるように流延すること、また（1-9）の後乾燥工程で残留溶媒が下記の残留溶媒量となる時点で乾燥する以外は、実施例 1と全く同様にして、本技術のセルローストリアセテートフィルム試料1901を作製した。

・セルローストリアセテート（置換度2.76、6位アセチル置換度0.92、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305 mPa・sec、平均粒子径1.5 μm であって標準偏差0.5 μm である粉体）

20質量部
 ・酢酸メチル
 60質量部
 ・アセトン 5質量部
 ・メタノール 5質量部
 ・エタノール 5質量部
 ・ブタノール 5質量部
 ・可塑剤a(ジトリメチロールプロパンテトラアセテート) 0.2質量部
 ・可塑剤b(トリフェニルフォスフェート) 1.6質量部
 ・可塑剤c(ジフェニルビフェニルフォスフェート) 0.6質量部
 ・UV剤a : (2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン 0.2質量部
 ・UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 0.2質量部

・トリス(m-メチルフェニルアミノ)トリアジン(レターゼーション上昇剤) 0.70質量部
 ・ $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ (剥離剤) 0.02質量部
 ・クエン酸(剥離剤) 0.02質量部
 ・微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)、モース硬度約7) 0.05質量部

ロール延伸機を用いて縦一軸延伸処理をおこなった。ロール延伸機のロールは表面を鏡面処理した誘導発熱ジャケットロールを用い、各ロールの温度は個別に調整できるようにした。延伸ゾーンはケーシングで覆い所定の温度とした。延伸部の前のロールは徐々に加熱できるように設定した。

下表1の条件で延伸してセルロースアセテートフィルムTAC-1(厚さ:80 μ m)を製造した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

第1表

| | 残留溶剤% | 前熟処理温度℃ | 延伸 | | | | 後熟処理 | | 冷却緩和 | | |
|-------|-------|---------|-----|----|-------|-----|------|-----|------|-----|-------|
| | | | 時間秒 | 方向 | 速度%/分 | 温度℃ | 倍率% | 温度℃ | 時間 | 緩和% | 速度℃/分 |
| 実施例19 | 20 | 110 | 30 | TD | 50 | 130 | 20 | 130 | 30 | 4 | 60 |
| 実施例20 | 35 | 70 | 60 | TD | 20 | 140 | 30 | 145 | 15 | 2 | 120 |
| 実施例21 | 10 | 130 | 15 | TD | 100 | 115 | 10 | 100 | 60 | 6 | 30 |
| 実施例22 | 25 | 90 | 120 | TD | 180 | 100 | 25 | 115 | 100 | 8 | 180 |
| 実施例23 | 49 | 150 | 5 | MD | 5 | 90 | 50 | 90 | 180 | 10 | 10 |
| | 22 | // | // | TD | // | // | 3 | // | // | // | // |
| 実施例24 | 14 | 50 | 180 | MD | 300 | 160 | 3 | 150 | 5 | 1 | 300 |
| | 4 | // | // | TD | // | // | 50 | // | // | // | // |

実施例. 20

実施例19で得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。なお全セルローストリアセテート中の再溶解セルローストリアセテート(実施例19で使したセルローストリアセテート)を30質量%使用した。これを第1表の条件で延伸しセルロースアセテートフィルムTAC-2(厚さ:80 μ m)を製造した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

実施例21

実施例19のレターゼーション上昇剤の量を1.55質量部に変更し、第1表の条件で延伸しセルロースアセテートフィルムTAC-3(厚さ:80 μ m)を製造した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

実施例22

実施例19のレターゼーション上昇剤の量を1.56質量部に変更し、第1表の条件で延伸しセルロースアセテートフィルムTAC-4(厚さ:80 μ m)を製造した。なお全セルローストリアセテート中の再溶解セルロ

ーストリアセテート(実施例19で使したセルローストリアセテート)を15質量%使用した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

実施例23

実施例19において溶媒である酢酸メチル60質量部、アセトン5質量部、メタノール5質量部、エタノール5質量部、ブタノール5質量部を、酢酸メチル60質量部、メチルエチルケトン5質量部、アセトン5質量部、エタノール5質量部、イソプロパノール5質量部に変更する以外は、実施例19と全く同様にして試料2301を作製した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

実施例24

実施例19において、セルローストリアセテート(置換度2.76、6位アセチル置換度0.92、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa \cdot s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.5mmである粉

体)を、セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度2.45、プロピオネート置換度0.25で全置換度は2.70、6位アセチル置換度0.80、6位プロピオネート置換度0.10、粘度平均重合度320、含水率0.3質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度275mPa・sec、平均粒子径1.3mmであって標準偏差0.4mmである粉体、残存酢酸量およびプロピオン酸量は共に0.05質量%以下、Caが0.012質量%、Mgは0.07質量%、Feは5p

pm、6位アセチル基及びプロピオニル基の総和は0.87であり全置換基の33%、アセトン抽出分は7質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は0.9、イエローネスインドックスは1.3、ヘイズは0.2、透明度は93.6%、Tgは157℃、結晶化発熱量は4.3J/g)に変更する以外は、実施例19と全く同様にして試料2401を作製した。物性を上記方法で測定し第2表に示した。

第2表

| | フィルム | 破断 | | 軸ズレ | | Re | | Rth | | 熱収縮 |
|-------|-------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|--------------|
| | | 強度 kg/mm ² | 伸度 (%) | 平均 (°) | ワジ (°) | 平均 (nm) | ワジ (%) | 平均 (nm) | ワジ (%) | 開始温度 (°C) |
| 実施例19 | TAC-1 | 16 | 25 | 0.5 | 0.8 | 25 | 3 | 110 | 5 | 150 |
| 実施例20 | TAC-2 | 14 | 15 | 0.8 | 2.0 | 35 | 5 | 180 | 6 | 140 |
| 実施例21 | TAC-3 | 18 | 30 | 0.3 | 0.4 | 15 | 1 | 90 | 3 | 160 |
| 実施例22 | TAC-4 | 15 | 20 | 1.2 | 1.2 | 20 | 2 | 80 | 1 | 170 |
| 実施例23 | PC-1 | 11 | 30 | 3.0 | 4.8 | 68 | 9 | 380 | 9 | 190 |
| 実施例24 | AR-1 | 20 | 10 | 2.0 | 3.3 | 45 | 7 | 255 | 8 | 130 |

以上から、本技術の非塩化有機溶媒を用いて作製したセルローストリアセテートフィルムを用いて、さらに2軸延伸されたセルローストリアセテートフィルムは、破断強度、破断進度が優れ、軸ズレ、Re、Rth共に小さくまたそのレンジも小さくて優れていた。また熱収縮開始温度も高温で安定している。

実施例25

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例19で作製したセルローストリアセテートフィルムTAC-1をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。ここで、セルロースアセテートフィルムのケン化処理は、2.0N水酸化カリウム溶液(25℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し純水で水洗して乾燥した。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、59mN/mであった。なお、TAC-1と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付けたため、TAC-1の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.5°であった。市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)を同様にケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

実施例26

実施例20で作製したセルローストリアセテートフィルムを用いた以外は、実施例25と同様にして、偏光板を作製した。TAC-2の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.3°であった。

実施例27

実施例21で作製したセルローストリアセテートフィルムを用いた以外は、実施例25と同様にして、偏光板

を作製した。TAC-3の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は1.0°であった。

実施例28

実施例22で作製したセルローストリアセテートフィルムを用いた以外は、実施例25と同様にして、偏光板を作製した。TAC-4の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.4°であった。

実施例29

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例23で作製した試料2301を、アクリル系接着剤を用いて偏光膜の片側に貼り付けた。試料2301と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付けて、試料2301の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.4°であった。

市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)を前述の方法でケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板試料2901を作製した。

実施例30

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例24で作製した試料2401を、アクリル系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。試料2401と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付け、試料2401の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.3°であった。

市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板試料3001を作製した。

実施例 3 1

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置 (VL-1530S、富士通 (株) 製) に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例 25 で作製した偏光板を、実施例 19 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。これらの偏光板、セルロースアセテートフィルムは、原反延伸フィルムの中央部どうしの組合せ (中央)、端部どうしの組合せ (端部) の両方について測定した。

作製した液晶表示装置について、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELD IM 社製) を用いて上下左右でコントラスト比 10:1 が得られる最小の視野角を求め、結果を第 3 表に示す。併せて、全面黒表示として暗室中で星状に輝く輝点の数を数えた。同時に表示ムラ (ぼんやり曇状に明るくなっている領域) を求めた (透明フィルムに 1 cm 角の升目を記載したものを液晶上に置き、明るい領域の数を数え % 表示した)。

実施例 3 2

実施例 26 で作製した偏光板に変えた以外は実施例 3 1 と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 3 表に示した。

実施例 3 3

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置 (VL-

1530S、富士通 (株) 製) に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例 27 で作製した偏光板を、実施例 21 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板 (HLC2-5618 HCS、(株) サンリツ製) を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 3 表に示した。

実施例 3 4

実施例 28 で作製した偏光板に変えた以外は実施例 3 1 と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 3 表に示した。

実施例 3 5

実施例 29 で作製した偏光板に変えた以外は実施例 3 1 と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 3 表に示した。

実施例 3 6

実施例 30 で作製した偏光板に変えた以外は実施例 3 1 と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 3 表に示した。

第 3 表

| 液晶表示装置 | 最小視野角 | | 輝点故障 | 表示ムラ (%) |
|---------|--------|--------|------|----------|
| | 中央 (°) | 端部 (°) | | |
| 実施例 3 1 | 155 | 150 | 0 | 0 |
| 実施例 3 2 | 145 | 140 | 0 | 0 |
| 実施例 3 3 | 159 | 155 | 0 | 0 |
| 実施例 3 4 | 160 | 150 | 0 | 0 |
| 実施例 3 5 | 135 | 103 | 2 | 1 |
| 実施例 3 6 | 125 | 100 | 1 | 1 |

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアセテートフィルムは、視野角、輝点故障及び表示ムラのすべてで優れるものであった。

実施例 3 7

TN 型液晶セルを使用した液晶表示装置 (6E-A3、シャープ (株) 製) に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例 25 で作製した偏光板を、実施例 19 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の

透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは直交であり、O モードとなるように配置した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 4 表に示した。

実施例 3 8

実施例 26 で作製した偏光板に変えた以外は実施例 3 7 と同様にして液晶表示装置を作製した。実施例 3 1 と同様にして視野角と輝点の数、表示ムラを求め、結果を第 4 表に示した。

第 4 表

| 液晶表示装置 | 最小視野角 | | 輝点故障 | 表示ムラ (%) |
|--------|--------|--------|------|-------------|
| | 中央 (°) | 端部 (°) | | |
| 実施例 37 | 110 | 104 | 0 | 0 |
| 実施例 38 | 100 | 93 | 0 | 0 |

本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルローストリアセテートフィルムは、視野角、輝点故障及び表示ムラのすべてで優れるものであった。

実施例 39

実施例 19 のレターデーション上昇剤の量を 1.56 質量部に変更し、第 1 表の条件で延伸しセルロースアセテートフィルム TAC-9 (厚さ: 80 μ m) を製造した。なお全セルローストリアセテート中の再溶解セルローストリアセテート (実施例 19 で使用したセルローストリアセテート) を 45 質量%使用した。これを第 5 表

に記載の条件で延伸し、その特性を第 6 表に示した。

実施例 40

実施例 19 のレターデーション上昇剤の量を 0.65 質量部に変更し、第 1 表の条件で延伸しセルロースアセテートフィルム TAC-10 (厚さ: 80 μ m) を製造した。なお全セルローストリアセテート中の再溶解セルローストリアセテート (実施例 19 で使用したセルローストリアセテート) を 60 質量%使用した。これを第 5 表に記載の条件で延伸し、その特性を第 6 表に示した。

第 5 表

| | 残 留 溶剤% | 前熱処理 | 延伸 | | | | 後熱処理 | | 冷却緩和 | | |
|--------|------------|------|-----|----|-------|-----|------|-----|------|-----|-------|
| | | 温度℃ | 時間秒 | 方向 | 速度%/分 | 温度℃ | 倍率% | 温度℃ | 時間 | 緩和% | 速度℃/分 |
| 実施例 39 | 18 | 115 | 40 | TD | 60 | 125 | 20 | 125 | 40 | 3 | 80 |
| 実施例 40 | 30 | 90 | 45 | TD | 40 | 130 | 18 | 130 | 25 | 2 | 70 |

第 6 表

| | フィル ム | 破断 | | 軸ズレ | | R e | | R t h | | 熱収縮 開始温 度(℃) |
|--------|----------|----------------------------|-----------|------------|----------------|-------------|--------|-------------|--------|--------------------|
| | | 強度 k g/ mm ² | 伸度 (%) | 平 均 (°) | レ ソ シ * (°) | 平 均 (nm) | ワッ*(%) | 平 均 (nm) | ワッ*(%) | |
| 実施例 39 | TAC-9 | 18 | 27 | 0.3 | 0.5 | 22 | 22 | 120 | 3 | 155 |
| 実施例 40 | TAC-10 | 17 | 19 | 0.6 | 0.4 | 31 | 2 | 130 | 4 | 144 |

実施例 41 (光学異方性層の形成)

(セルロースアセテートフィルムの酸化处理)

実施例 39 で作製したセルロースアセテートフィルム TAC-9 を、1.5 N 水酸化ナトリウム水溶液 (55℃) に 2 分間浸漬してから、室温の水洗浴槽中で洗浄し、0.1 N 硫酸 (30℃) で中和し、再度、室温水洗浴槽中で洗浄し、さらに 100℃ の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルム TAC-9 の表面を酸化处理した。

(配向膜層の形成)

酸化处理したセルロースアセテートフィルム TAC-9 上に、下記の組成の塗布液を #14 のワイヤーバーコーターで 24 ml/m² 塗布した。60℃ の温風で 60 秒、さらに 90℃ の温風で 150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルム TAC-9 の延伸方向 (遅相軸とほぼ一致) と 45° の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

配向膜塗布液組成

| | |
|--|---------|
| 変性ポリビニルアルコール (特開平 9-152509 号 (化 22) のポリマー No. 1) | 20 重量部 |
| 水 | 360 重量部 |
| メタノール | 120 重量部 |
| グルタルアルデヒド (架橋剤) | 0.5 重量部 |

(光学異方性層の形成)

光学異方性層を形成する支持体として上述の配向膜層を形成したセルロースアセテートフィルムTAC-9を用いた。配向膜上に、特開平7-306317号の(化2)の円盤状(液晶性)化合物41.01質量部、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06質量部、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90質量部、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23質量部、光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製)1.35質量部、増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.45質量部を、102質量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、250mJ/cm²のUV光を照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで

放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートRF-1を作製した。作製した光学補償シートについて、光学特性を測定した。結果は第7表に示す。

実施例42

実施例40で作製したセルロースアセテートフィルムTAC-10を、1.5N KOH-イソプロピルアルコール溶液を25ml/m²塗布し、25℃で5秒間乾燥させた。流水で10秒洗浄し、25℃の空気を吹き付けることでフィルム表面を乾燥させた。このようにして、セルロースアセテートフィルムTAC-10の表面をケン化処理した。ケン化処理したセルロースアセテートフィルムTAC-10上に、実施例41と同様にして配向膜を形成し、ラビング処理を行った後に、光学異方性層を形成し、光学補償シートRF-2を作製した。作製した光学補償シートについて、光学特性を測定した。結果は第7表に示す。

第7表

| | フィルム | Re | | β | Rth | | 熱収縮 |
|-------|------|--------|--------|---------|--------|--------|----------|
| | | 平均(nm) | レシ*(%) | (°) | 平均(nm) | レシ*(%) | 開始温度(°C) |
| 実施例41 | RF-1 | 34 | 1 | 35.0 | 100 | 2 | 145 |
| 実施例42 | RF-2 | 35 | 2 | 35.5 | 110 | 1 | 139 |

実施例43

まず、延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例41で作製した光学補償シートRF-1を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。光学補償シートRF-1と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付けたため、光学補償シートRF-1の支持体であるTAC-9の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.3°であった。本技術の実施例19で作製された試料29のセルローストリアセテートフィルムを実施例41の方法でケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして楕円偏光板を作製した。

実施例44

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例42でケン化処理したセルロースアセテートフィルムTAC-10のケン化処理した面を偏光膜側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。本技術の実施例19で作製されたセルローストリアセテートフィルムを実施例41の方法でケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。さらに、実施例42で作製した光学補償シートRF-2を、上記の様に偏光膜に貼り付けたセルロースアセテートフィルムTAC-10と、セルロースアセテートフィルム側が接するようにアクリル系接着剤を用いて

貼り付けた。

セルロースアセテートフィルムTAC-10および光学補償シートRF-2の支持体であるTAC-10と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付けたため、TAC-10の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0.4°であった。このようにして楕円偏光板を作製した。

実施例45

(ベンド配向液晶セルの作製)

I T O電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップにΔnが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

(液晶表示装置の作製)

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例25で作製した楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

作製した液晶表示装置について、白表示電圧2V、黒表示電圧6Vを印加して、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて上下左右でコン

トラスト比10:1が得られる最小の視野角を求め、結果を第8表に示す。併せて、全面黒表示として暗室中で星状に輝く輝点の数、表示ムラを測定した。結果を第8表に示す。

実施例 4 6

実施例 4 4 で作製した楕円偏光板に変えた以外は実施例 4 5 と同様に液晶表示装置を作製した。実施例 4 5 と同様に評価し第8表に結果を示した。

第8表

| 液晶表示装置 | 最小視野角 | | 輝点故障 | 表示ムラ (%) |
|---------|-------|--------|------|-------------|
| | 中央 | 端部 (°) | | |
| 実施例 4 5 | 145 | 133 | 0 | 0 |
| 実施例 4 6 | 154 | 135 | 0 | 0 |

本技術を用いて、本技術の2軸延伸したセルロースアシレートフィルムから作成された実施例 4 5, 4 6 は共に優れた最小視野角、輝点故障及び表示ムラを有するものであった。

実施例. 4 7

(47-1) 防眩性反射防止フィルムの作成、偏光板作成およびLCDへの適用

(ハードコート層用塗布液の調製)

ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPH A、日本化薬(株)製)250gを、439gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。

さらにこの溶液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

(防眩層用塗布液の調製)

シクロヘキサノン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら二酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(KZ-7886A、JSR(株)製)217.0gを添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製)5gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

(低屈折率層用塗布液Aの調製)

屈折率1.46の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7221、JSR(株)製)200gにメチルイソブチルケトンを200g添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

(低屈折率層用塗布液Bの調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、JSR(株)製)205gにシリカソル(MEK-ST、日産化学(株)製)18g、メチルイソブチルケトンを165g、シクロヘキサノン1.2gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、固形分の屈折率が1.42となる低屈折率層用塗布液を調製した。

実施例. 4 7-1

実施例1で得られた本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルローストリアセテートフィルム試料101(80μ厚み)に、上記のハードコート層用塗布液をパーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグライックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコート層を形成した。

その上に、上記防眩層用塗布液Aをパーコーターにて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥の後、窒素パージにより酸素濃度4%の雰囲気中で上記ハードコート層と同条件にて紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防眩層を形成した。

その上に、前記低屈折率層用塗布液をパーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間加熱することで熱架橋反応を促進して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。

このようにして作成した防眩性反射防止フィルムを55℃、1.5N NaOH水溶液に2分間浸漬し、1N硝酸水溶液で中和し、水で洗浄することによりフィルム裏面のセルローストリアセテートフィルムの表面のみをケン化したフィルムとした。次に従来のPVA/ヨウ素から成る偏光子の片面に、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルム試料101を55℃、1.5N KOH水溶液に2分間浸漬し、1N硝酸水溶液で中和し、水で洗浄することによりケン化処理したフィルムを保護フィルムとして貼り合わせて偏光板を作成した。しかる後に、ケン化処理した前述の防眩性反射防止フィルムをLCセルの視認側の偏光板として配置し、ケン化したセルローストリアセテート面に、前述のセルローストリアセテートを貼り合わせてPVA/ヨウ素から成る偏光子を貼り合わせて、反射防止機能の付与により視認性が向上したLCDパネルを

作成した。

得られたLCDパネルは、優れた反射防止性を示すものであり、蛍光灯下でも蛍光灯の写り込みはほとんど見られず、優れたLCD表示性を示すものであった。

実施例 47-2

実施例47-1において、低屈折率層用塗布液Aの代わりに低屈折率層用塗布液Bを用いて膜厚を0.098 μ mとした以外は実施例47-1と同様にして防眩性反射防止フィルム、偏光板を作成し、さらに反射防止機能に優れたLCDパネルを作成した。

実施例 47-3

実施例47-2において、未塗布のセルローストリアセテートフィルムのケン化処理品の代わりに、LCD視野角改善のための光学補償層を有するWV FILMワイドビューA WV A03B(富士写真フィルム(株)製)をケン化処理して用いて偏光板を作成し、LCセルの視認側表面に配置し、LCセルのバックライト側には片面に上記WVフィルムを有し、反対面に未塗布のセルローストリアセテートフィルムのケン化処理品をWVフィルム側をセルに向けて配置して、視野角拡大機能と反射防止機能の付与により視認性が格段に向上したLCDパネルを作成した。

実施例 48 (多層反射防止フィルムの作成、偏光板作成およびLCDへの適用)

(二酸化チタン分散液の調製)

二酸化チタン(一次粒子重量平均粒径:0.050 μ m、屈折率:2.70)30重量部、アニオン性モノマー(DMAEA、興人(株)製)1重量部、カチオン性モノマー(KAYAMER PM-21、日本化薬(株)製)6重量部およびシクロヘキサノン63重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散液を調製した。

(中屈折率層用塗布液の調製)

シクロヘキサノン172gおよびメチルエチルケトン43gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.18gおよび光増感剤(カヤキュアDET X、日本化薬(株)製)0.059gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散液15.8gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)3.1gを加え、室温で30分間攪拌した後、1 μ mのメッシュのフィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

(高屈折率層用塗布液の調製)

シクロヘキサノン183gおよびメチルエチルケトン46gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.085gおよび光増感剤(カヤキュアDET X、日本化薬(株)製)0.028gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散液17.9gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)1.0gを加え、室温で30分間攪拌した後、1 μ mのメッシュのフィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

実施例 48-1

実施例1の試料101をケン化処理したセルローストリアセテートフィルム上に実施例47-1と同様にしてハードコート層を形成したフィルムを準備し、その上に中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で5分間乾燥した後、窒素バージにより酸素濃度4%の雰囲気中で照度500mW/cm²、照射量60.0mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率:1.68、膜厚:0.081 μ m)を設けた。

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、上記中屈折率層と同条件にて塗布層を乾燥、硬化させ、高屈折率層(屈折率:1.92、膜厚:0.053 μ m)を設けた。

高屈折率層の上に、実施例47-2で用いた低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間加熱することで熱架橋反応を促進して、低屈折率層(屈折率:1.42、膜厚:0.098 μ m)を設けた。このようにして3層の光学薄膜から成る反射防止層を有する反射防止フィルムを作成した。

さらに実施例47-1と同様にして偏光板の作成、LCセルへの適用を実施し、極めて低反射率を有し(450nm~650nmの波長領域での平均反射率:0.3%)、屋外での使用にも充分耐えうる高コントラストを有するLCDパネルを作製できた。

実施例 48-2

実施例48-1で作成した反射防止フィルムに、片面エンボシングカレンダー機(由利ロール(株)製)に最大表面粗さ10 μ mの表面凹凸を有するエンボスロールをセットし、プレス圧力600kgf/cm、プレヒートロール温度120℃、エンボスロール温度120℃、処理速度2m/分の条件でエンボス処理を行うことによって表面凹凸を付与し、防眩性反射防止フィルムを作成した。さらに実施例48-1と同様にして、屋外での使用にも充分耐えうる高コントラストを有すると同時に背景の映り込みのないLCDパネルを作製できた。

実施例 49

実施例48-1において、実施例1の試料101の代わりに、試料102に変更する以外は実施例48-1とまったく同様にしてLCDパネルを作製した。屋外での使用にも充分耐えうる高コントラストを有すると同時に背景の映り込みのないLCDパネルであった。

実施例 50

PVAフィルム(75 μ m)をヨウ素1.0g/L、ヨウ化カリウム60.0g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬し、さらにホウ酸80g/リットル、ヨウ化カリウム30g/リットル、塩化第一鉄10g/リットル、50℃の水溶液中にて5.0倍に延伸し、60℃にて5分間乾燥した。その後、PVA((株)クラレ製PVA-117H)4%水溶液を接着剤として用いて、実施例1の本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルム試料101の両面をケン化処理した両面に貼合し、さらに80℃で乾燥して偏光板

を得た。ここで、セルロースアシレートフィルム試料 101 のケン化処理は、1.5 N の水酸化ナトリウム水溶液 (55℃) に 2 分間浸漬し、30℃ の流水で水洗を 15 秒実施、さらに 0.1 N の硫酸水溶液 (30℃) にて 30 秒浸漬、続いて 30℃ の流水で 15 秒間水洗し、しかる後に 120℃ で 1 分間乾燥して実施した。
この偏光板の透過率は 43.14%、偏光度は 99.95% であった。この偏光板を 60℃ 90% RH にて、24 時間放置した後の透過率、43.12%、偏光度は 99.96% であった。以上の如く、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムで作製された偏光板は、従来のメチレンクロライドで作製されたセルローストリアセートの特性と全く同様のものであり、問題のないものであった。

ここで、偏光板の特性は以下のように測定した。

(偏光板の透過率)

島津分光光度計 UV-3100 PC にて、透過率を測定し、10 nm おきに求めた分光透過率 $\tau(\lambda)$ から以下の式に従い算出した。式中、 $P(\lambda)$ は標準光 C 光源の分光分布、 $y(\lambda)$ は 2 度視野 X, Y, Z 系に基づく等色関数である。

$$\text{透過率 } T = \frac{\int (780-380) P(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda}{\int (780-380) P(\lambda) \cdot y(\lambda) d\lambda}$$

(偏光板の偏光度)

偏光度は、以下の式により算出する。

$$\text{偏光度 } P = \frac{(T_p - T_c)}{(T_p + T_c)} \times 100$$

但し、 T_p は 2 枚の偏光板の重ね合わせサンプルにおいて、2 枚の偏光板の吸収軸を平行に重ね合わせた場合の透過率 (%), T_c は 2 枚の偏光板の吸収軸を垂直に重ね合わせた場合の透過率 (%) である。

実施例. 5 1

特開 2000-301588 の実施例 1~23 において、樹脂溶液 (ドープ) を、本技術の実施例 1 のドープ 113 に変更する以外は、特開 2000-301588 の実施例 1~23 と全く同様にして、試料 5101~5123 を作製した。得られた試料はすべて厚みムラは AA か BB であり、本技術の非塩素系有機溶媒が優れた溶液であり、かつ作製されたセルロースアシレートフィルムも平面性にすぐれるものであった。

ここで、フィルムの厚みムラの評価は該特許に基づくものであり、表面の微小の凹凸を光干渉計を用いて評価し。厚みムラの発生状況を AA~CC で評価したものである。AA: 厚みムラは全く発生しなかった。BB: 厚みムラは弱く発生したが、実用上問題がなかった。CC: 厚みムラが強く発生し、実用に適さなかった。

実施例. 5 2

特開 2000-301555 の実施例 1~9 において、樹脂溶液 (ドープ) を、本技術の実施例 1 のドープ 113 に変更する以外は、特開 2000-301555 の実施例 1~9 と全く同様にして、試料 5201~5209 を作製した。得られた試料はすべて厚みムラは AA または BB であり、本技術の非塩素系有機溶媒が優れた溶液

であり、かつ作製されたセルロースアシレートフィルムも平面性にすぐれるものであった。

ここで、フィルムの厚みムラの評価は、実施例 51 に準じた。

実施例. 5 3

特開平 11-262950 の実施例 1 において、厚さ 80 μm のセルローストリアセートを本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 101 に変更する以外は、特開平 11-262950 の実施例 1 と全く同様にして試料 5301 を作製した。得られたローレット付きのフィルムは優れた形状をしていた。

実施例. 5 4

特開平 11-248940 の実施例 1~4 において、トリアセチルセルロースを本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 101 に変更する以外は、特開平 11-248940 の実施例 1 と全く同様にして試料 5401~5404 を作製した。得られたゼラチン層付与したトリアセチルセルロースは優れた接着性を有するものであった。

実施例. 5 5

特開平 4-85011 の実施例 1 において、溶質と溶媒を、本技術の実施例 1 のドープ 113 に変更する以外は、特開平 4-85011 の実施例 1 と全く同様にして試料 5501 を作製した。流延支持体としてのローラーへのドープの付着汚れは発生が見られず優れたセルローストリアセート溶液であった。

実施例. 5 6

特開平 5-86212 の実施例 1 において、セルローストリアセートおよび溶媒組成を、本技術の実施例 1 の (1-1) のセルローストリアセート溶液に変更すること、特開平 5-86212 の実施例 1 の滴下溶媒を、酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール=60/5/5/5/5 質量部に変更する以外は、特開平 5-86212 の実施例 1 と全く同様にして流延した。その結果皮張りの発生は問題ないレベルであり、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレート溶液が、好ましい生産性を有することが確認された。

実施例. 5 7

特開平 5-185445 の実施例 1 において、使用ドープを本技術の実施例 1 の (1-1) のセルローストリアセート溶液に変更すること、特開平 5-185445 の実施例 1 の滴下組成を、本技術の非塩素系有機溶媒からなる滴下溶媒系である酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール=60/5/5/5/5 質量部に変更する以外は、特開平 5-86212 の実施例 1 と全く同様にして流延した。その結果皮張りの発生は問題ないレベルであり、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレート溶液が、好ましい生産性を有することが確認された。

実施例. 5 8

実施例 12 において、(12-1) セルローストリアセテート溶液に、特開平 5-107073 に記載の化合物 A-45 (トリベンジルアミン) を 0.5 質量部追添加する以外は、実施例 12 と全く同様にして試料 5801 を作製した (厚さは、80 μ m である)。得られた試料 5801 は、その特性は実施例 12 の試料 1201 とほぼ同等であった。一方 60℃、90% で 4 ヶ月間経時させたところ、外観の変化も見られず問題なかった。一方、試料 1201 は外観上での変化は認められなかったが、鼻の近くで臭いを嗅いだところ若干の酢酸臭が認められた。従って本技術では、特開平 5-107073 を実施することも、好ましい態様であることが明らかである。

実施例. 59

実施例 12 において、(12-1) セルローストリアセテート溶液に、特開平 6-107854 に記載の化合物 D-8 または化合物 B-I-12 をそれぞれ 0.5 質量部追添加する以外は、実施例 12 と全く同様にして試料 5901 および試料 5902 を作製した (厚さは、80 μ m である)。得られた試料 5901 および 5902 は、その特性は実施例 12 の試料 1201 とほぼ同等であった。さらに 60℃、90% で 4 ヶ月間経時させたところ、共に外観の変化も見られず問題なく、特開平 6-107854 を実施することが、好ましい態様であることが明らかである。

実施例. 60

特開平 8-50206 の実施例 1~4 において、トリアセチルセルロースを本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 5401 に変更する以外は、特開平 8-50206 の実施例 1 と全く同様にして試料 6001 の光学補償シートを作製した。得られた試料の特性は、光学異方性を有するものであり本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが有用であることを示すものであった。

実施例. 61

特開平 8-94838 の実施例 1~5 において、三酢酸セルロースフィルム A を本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 103 に変更する以外は、特開平 8-94838 の実施例 1~5 と全く同様にして試料 6101~6105 の光学用途の楕円偏光板を作成した。得られた試料の特性は、特開平 8-94838 と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが特開平 8-94838 におけるケン化に対しても適用でき有用であることを示すものであった。

実施例. 62

特開平 8-95030 の実施例 1 において、トリアセチルセルロースを、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 104 に変更する以外は、特開平 8-95030 の実施例 1 と全く同様にして試料 6201 の光学補償シート及びその液晶表示装置を作製した。得られた試料の特性は、特開平 8-94838 と同様な特性を有するものであるこ

とが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが特開平 8-95030 でも問題なく適用でき有用であることを示すものであった。

実施例. 63

特開 2000-105445 の実施例 1 の試料 110 の作製において、PEN フィルムを本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料 103 に下記の下塗り層とバック層を付与したセルローストリアセテート支持体に変更する以外は、特開 2000-105445 の実施例 1 と全く同様にして試料 6301 のハロゲン化銀写真感光材料 (カラーネガティブ感材) を作製した。得られた感材の特性は、特開 2000-105445 の実施例 1 と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが、特開 2000-105445 でも問題なく適用でき有用であることを示すものであった。

本実施例で用いた支持体は、下塗り層とバック層を下記の方法により作成した。

(下塗り層の塗設)

支持体として本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルム試料 103 の両面にコロナ放電処理、UV 照射処理、さらにグロー放電処理をした後、一方の面にゼラチン 0.1 g/m²、ソジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート 0.01 g/m²、サリチル酸 0.04 g/m²、p-クロロフェノール 0.2 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012 g/m²、ポリアミド-エピクロロヒドリン重縮合物 0.02 g/m² の下塗液を塗布して (10 mL/m²、バーコート器使用)、下塗り層を設けた。乾燥は 115℃、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている)。

(バック層の塗設)

下塗後の上記支持体のもう一方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、さらに滑り層を塗設した。

(帯電防止層の塗設)

平均粒径 0.005 μ m の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は 5 $\Omega \cdot$ cm の微粒子粉末の分散物 (2 次凝集粒子径 約 0.08 μ m) を 0.2 g/m²、ゼラチン 0.05 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.02 g/m²、ポリオキシエチレン-p-ニルフェノール (重合度 10) 0.005 g/m² およびレゾルシン 0.22 g/m² とともに塗布した。

(滑り層の調製)

ジアセチルセルロース (25 mg/m²)、C₈H₁₃CH(OH)C₁₀H₂₀COOC₄₀H₈₁ (6 mg/m²) / C₅₀H₁₀₁O (CH₂CH₂O)₁₈H (9 mg/m²) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテル (1/1) 中で 105℃ で溶融し、常温のプロピレングリコールモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 0.01 μ m) にしてから添加した。マツト剤として二酸化ケイ素粒子 (0.3

μm)を $15\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 ($5\text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100g 、スピード $6\text{cm}/\text{分}$)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

実施例. 64

特開平 $11-282119$ の実施例1の(試料132の作製)において、下塗りを施した厚み $127\mu\text{m}$ の三酢酸セルロースフィルムを、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料103に実施例63で実施した(下塗り層)、(帯電防止層)および滑り層を付与したセルローストリアセテート支持体に変更する以外は、特開平 $11-282119$ の実施例1と全く同様にして試料6401のハロゲン化銀写真感光材料(カラー反転感材)を作製した。得られた感材の特性は、特開平 $11-282119$ の実施例1と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが、特開平 $11-282119$ でも問題なく適用でき有用であることを示すものであった。

実施例. 65

特開平 $4-163542$ の(実施例)の塗布試料の作成において、塗布試料10~14のトリアセチルセルロースを、本技術の試料103に変更する以外は、特開平 $4-163542$ の実施例と全く同様にして試料6510~6514のハロゲン化銀写真感光材料(白黒感材)を作製した。得られた感材の特性は、特開平 $4-163542$ の実施例と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが、特開平 $4-163542$ でも問題なく適用でき有用であることを示すものであった。

実施例. 66

特開平 $11-5851$ に記載の実施例1~3のセルロースアセテートを用いる以外は実施例. 13と全く同様にしてセルロースアセテートフィルム、光学補償シート、偏光板を作製した。得られた性能は実施例. 13とほぼ同等であり全く問題のないものであった。